

Chemical

GENERAL LIBRARY

MONATSHEFTE JUN 18 1915

UNIV. OF MICH.

FÜR

CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN

DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXXVI. BAND. IV. HEFT.

APRIL 1915.

(AUSGEGEBEN AM 30. APRIL 1915.)

WIEN, 1915.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

C H E M I E

INHALT.

	Seite
Skrabal A. und Weberitsch S. R., Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. X. Die Kinetik der Bromatbildung aus Brom . .	237
Lindner J., Das Convallarin. I. (vorläufige) Mitteilung	257
Eckert A. und Steiner K., Versuche über die Perhalogenierung des Anthrachinons	269
Klimont J. und Mayer K., Über die Bestandteile tierischer Fette . .	281
Hradecky K., Notiz über die Löslichkeit des Palladiums in Selensäure und über Palladoselenat	289
Hemmelmayer F., v., Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Dioxybenzoesäuren	299
Paneth F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIV. Über Adsorbierung und Fällung der Radioelemente	302

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Ehrlich V. und Russ F.,** Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon. (II. Mitteilung.)
- Hönigschmid O. und Horovitz St.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIII. Über das Atomgewicht des »Uranbleis«.
- Hevesy G., v.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXV. Atomaustausch zwischen festen und flüssigen Phasen.
- Emich F.,** Ein Beitrag zur quantitativen Mikroanalyse. (Mit 9 Textfiguren.)
- Donau J.,** Notizen zur quantitativen Mikrogewichtsanalyse. (Mit 9 Textfiguren.)
- Georgievics G., v.,** Studien über Adsorption in Lösungen. VIII. Abhandlung: Der Verteilungssatz. (Mit 1 Textfigur.)

Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang der »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« ist 16 K. Jeden Monat, mit Ausnahme der Ferialmonate, erscheint ein Heft.

Man pränumeriert bei dem akademischen Buchhändler Alfred Hölder in Wien und bei allen andern Buchhandlungen.

Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen.¹

X.

Die Kinetik der Bromatbildung aus Brom

von

Anton Skrabal und Siegfried R. Weberitsch.

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. November 1914.)

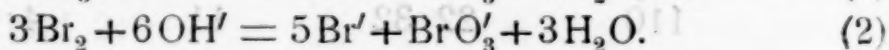
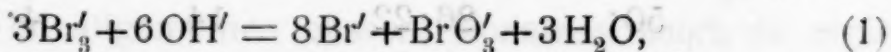
Inhalt: Vorversuche. Die rasche Reaktion. Die langsame Reaktion. Einfluß der Temperatur. Zusammenfassung.

Vorversuche.

Unter der Voraussetzung, daß die Bildung von Bromat aus Tribromion analog der Bildung von Jodat aus Trijodion² verläuft, war das Zeitgesetz zu erwarten:

$$\frac{-d[\text{Br}'_3]}{d\vartheta} = k \frac{[\text{OH}']^x}{[\text{Br}']^y} [\text{Br}'_3]^z, \quad (\text{x})$$

worin x , y und z positiv sind. Eine Komplikation war insofern vorauszusehen, als nach der Lage des Tribromiongleichgewichtes, wenn die Konzentration des Bromions nicht sehr groß, beziehungsweise nicht sehr klein ist, immer zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen:



¹ Vgl. die vorhergehende Arbeit.

² A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 32 (1911), 815; 33 (1912), 99, und 35 (1914), 1157.

Die gleichzeitige Bildung von Bromat aus Brom nach Gleichung (2) muß eine Erniedrigung des Wertes von y in Zeitgesetz (x) nach sich führen.¹

Die Konzentrationsverhältnisse wurden wieder derart gewählt, daß das Brom-Hypobromitgleichgewicht nach der Bromseite, das Brom-Bromatgleichgewicht nach der Bromatseite verschoben erschien, so daß die Bromatbildung einerseits nach einer praktisch vollständigen Reaktion, andererseits nur aus Brom und nicht auch aus unterbromiger Säure verlief.

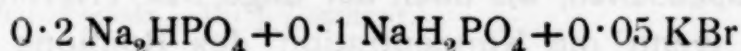
Zur Prüfung der Zeitgleichung (x) wurde die kinetische Methode von Harcourt und Esson herangezogen. Als variable Konzentration fungierte die

$$\text{Bromkonzentration} = [\text{Br}_3'] + [\text{Br}_2].$$

Die Alkalinität sowie die Bromionkonzentration wurden durch Anwendung der Puffergemische $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ oder $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3$ beziehungsweise durch einen Bromidüberschuß konstant oder wenigstens annähernd konstant gehalten.

Die laufende Konzentration c ist bei folgenden Versuchen in Kubikzentimetern 0.1 n. Lösung pro 100 cm^3 Reaktionsgemisch angegeben. Ihre Bestimmung erfolgte auf jodometrischem Wege nach der Methode von Penot-Mohr. Die Temperatur betrug 25.0° . Zeiteinheit ist die Minute. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist in Grammformelgewichten pro Liter angeführt. Brom wurde in Form von Bromwasser zugesetzt, und zwar wurden 100 cm^3 Bromwasser auf 1 l Reaktionsgemisch genommen.

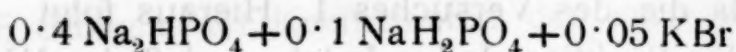
1. Versuch.



θ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	32.07	—	—
50	26.22	14	4.8
110	22.32	11	4.6
170	19.87	9	4.4
270	17.21	8	4.3

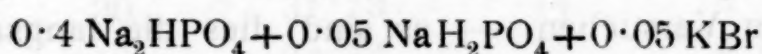
¹ Vgl. Mitteilung VIII, Abschnitt 2.

2. Versuch.



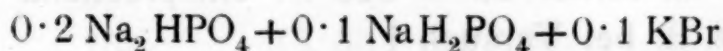
θ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	26.81	—	—
15	22.02	54	22
35	18.24	47	23
55	15.81	42	25
95	12.95	35	24

3. Versuch.



θ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	26.03	—	—
30	16.10	79	40
50	13.09	72	50
70	11.20	64	54
110	8.96	56	56

4. Versuch.



θ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	32.85	—	—
110	29.13	3.5	1.1
170	27.71	3.0	1.0
270	25.76	2.8	1.1
1120	18.83	1.7	0.8

Zunächst zeigen diese Versuche, daß in der Tat Hydroxylion beschleunigend und Bromion verzögernd auf die Geschwindigkeit der Bromatbildung wirkt. Berechnen wir den Wert von x aus den Maximalwerten von k_3 , welcher Koeffizient im allgemeinen bessere Konstanz zeigt, so ergibt Versuch 1 und 2:

$$x = 2.4,$$

und Versuch 2 und 3:

$$x = 1.2.$$

Die Geschwindigkeit des Versuches 3 ist ungefähr 10mal so groß als die des Versuches 1. Hieraus folgt — in Analogie mit der Reaktion $\text{Jod} \rightarrow \text{Jodat}$ — daß der Wert von x mit abnehmender Geschwindigkeit ansteigt.

Der Exponent y berechnet sich aus den Maximalwerten von k_3 der Versuche 1 und 4 zu

$$y = 2.1.$$

Was endlich die Ordnung der Reaktion in bezug auf Brom anlangt, so geht aus dem Gefälle von k_2 und dem Anstieg von k_3 hervor, daß z zwischen 2 und 3 liegen muß. Bei einigen Versuchen — es sind dies die langsamen Reaktionen — zeigt sich aber auch ein Gefälle bei den Koeffizienten dritter Ordnung, woraus man schließen könnte, daß z auch größer als 3 werden kann. Es läßt sich jedoch rechnerisch sehr leicht zeigen, daß das Fallen der k_3 -Werte auch in der ungenügenden Konstanz von $[\text{OH}']$ und $[\text{Br}']$ seine Ursache haben kann. Aus der Reaktionsgleichung ergibt sich, daß mit 3 Br_2 gleichzeitig 6 Na_2HPO_4 verschwinden und 5 NaBr und 6 NaH_2PO_4 entstehen. Nimmt man die Anfangskonzentration von Brom im Mittel zu 0.015 — entsprechend $c = 30$ — an, so ist z. B. bei Versuch 1

die Konzentration von.....	NaBr	Na_2HPO_4	NaH_2PO_4
zu Beginn der Reaktion.....	0.05	0.2	0.1
und zur Zeit des halben Umsatzes	0.063	0.185	0.115

Wählt man $x = 2.4$ und $y = 2.1$, so ist dann der Proportionalitätsfaktor des Koeffizienten zu Beginn der Reaktion

$$\frac{1}{0.05^{2.1}} \left(\frac{0.2}{0.1} \right)^{2.4} = 2850$$

und zur Zeit des halben Umsatzes ($c = 15$)

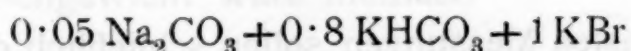
$$\frac{1}{0.063^{2.1}} \left(\frac{0.185}{0.115} \right)^{2.4} = 1040$$

und in dem nämlichen Verhältnis muß der Koeffizient fallen. Weil tatsächlich k_3 weniger rasch abnimmt, so liegt unsere

Reaktion im allgemeinen näher der zweiten Ordnung, als es nach den Gängen der Koeffizienten der einzelnen Versuche den Anschein hat. Bezüglich des Wertes von z ergeben also unsere Messungen

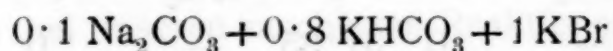
$$2 < z < 3.$$

5. Versuch.



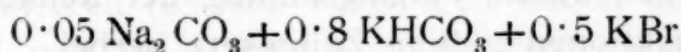
θ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	36.55	—	—
30	31.73	14	4.1
110	24.74	11	4.0
260	19.21	8	3.6

6. Versuch.



θ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	27.74	—	—
15	21.61	68	28
30	18.32	55	28
75	13.33	45	29

7. Versuch.



θ	c	$10^5 k_2$	$10^6 k_3$
0	22.97	—	—
30	14.46	85	48
70	10.97	55	44
150	7.92	44	48

Aus den Maximalwerten von k_3 berechnet sich $x = 2.8$ und $y = 3.5$. Die Alkalinität der Lösungen dieser Versuchsreihe ist ungefähr 100mal so groß als die der Reaktionsgemische der vorhergehenden, die Bromidkonzentration ist hingegen nur 10mal so groß. Weil die Geschwindigkeit der Größenordnung nach in beiden Versuchsreihen die gleiche ist, so ist hieraus zu schließen, daß Bromion nach einer höheren

Konzentrationspotenz verzögert als Hydroxylion beschleunigt. Wir können also unser bisheriges Ergebnis folgendermaßen zusammenfassen:

$$x = 1.2 \text{ bis } 2.8,$$

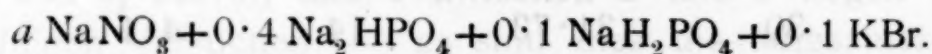
$$y = 2.1 \text{ bis } 3.5,$$

$$y > x,$$

$$z = 2 \text{ bis } 3.$$

Die nächsten Messungen sollen schließlich die Elektrolytwirkung dartun.

Versuchsreihe



8. Versuch.

9. Versuch.

10. Versuch.

$$a = 0$$

$$a = 0.5$$

$$a = 1$$

ϑ	c	$10^6 k_3$	ϑ	c	$10^6 k_3$	ϑ	c	$10^6 k_3$
0	19.75	—	0	31.35	—	0	31.65	—
60	15.34	14	30	27.62	4.9	50	27.52	3.2
120	12.89	15	90	23.13	4.7	130	23.61	3.0
180	11.34	15	150	20.42	4.4	330	18.91	2.5

Elektrolyte verzögern also die Bromatbildungsgeschwindigkeit und erhöhen, indem sie dem Koeffizienten k_3 ein deutliches Gefälle erteilen, den Potenzexponenten z . Sie führen demnach durch Verlangsamung der Reaktion das für langsame Reaktionen gültige Zeitgesetz herbei.

Die rasche Reaktion.

Nach allen diesen Erfahrungen besteht zwischen den Reaktionen Brom \rightarrow Bromat und Jod \rightarrow Jodat in kinetischer Hinsicht weitgehende Analogie. Wir hätten alsdann bei Verfolgung unserer Reaktion nach der Seite größerer Geschwindigkeitswerte das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{Br}'_3]}{d\vartheta} = K_b \frac{[\text{OH}']}{[\text{Br}']^3} [\text{Br}'_3]^2,$$

beziehungsweise

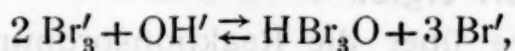
$$\frac{-d[\text{Br}_2]}{d\vartheta} = K'_b \frac{[\text{OH}']}{[\text{Br}']} [\text{Br}_2]^2$$

und die Relation

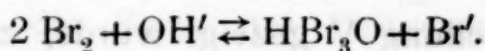
$$\frac{K_b}{K'_b} = k_0^2,$$

worin k_0 die Konstante des Tribromiongleichgewichtes ist, zu erwarten.

Das dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht wäre hiernach



beziehungsweise



Zwecks experimenteller Verifizierung dieser Zeitgesetze wäre es erforderlich, die Geschwindigkeit unserer Reaktion durch Vergrößerung von $[\text{OH}']$ und Verminderung von $[\text{Br}']$ noch weiter zu erhöhen. Letzteres ist aber nicht mehr zugänglich, denn bei unseren raschesten Reaktionen ist bereits ein hoher Prozentsatz des bleichenden Broms in Form von unterbromiger Säure vorhanden, wovon man sich sowohl durch Berechnung des Verhältnisses $[\text{Br}_2]:[\text{BrOH}]$, beziehungsweise $[\text{Br}'_3]:[\text{BrOH}]$ aus den bekannten Gleichgewichtsdaten als auch durch Anstellung der der Jodkaliumprobe¹ analogen »Bromkaliumprobe«, die bei unseren rascheren Reaktionen deutlich positiv ausfiel, überzeugen kann.² Es verläuft demnach bei unseren raschen Vorgängen neben den Reaktionen $\text{Br}'_3 \rightarrow \text{BrO}'_3$ und $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}'_3$ auch die Reaktion $\text{HBrO} \rightarrow \text{BrO}'_3$.

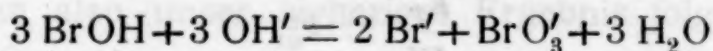
Wir können uns aber von der Angemessenheit unserer Annahme durch eine Stichprobe überzeugen. Letztere besteht darin, daß wir aus unseren raschesten Reaktionen den Koeffizienten K_b , beziehungsweise K'_b annähernd ermitteln und zusehen, ob sich aus letzterem und dem Koeffizienten K_a des Zeitgesetzes

$$-\frac{d[\text{HBrO}]}{d\theta} = K_a \frac{[\text{Br}']}{[\text{OH}']} [\text{BrOH}]^2$$

¹ Vgl. Mitteilung V.

² Der Ausfall der Bromkaliumprobe ist im allgemeinen maßgebender als die Berechnung, deren Ergebnis von der Genauigkeit der Hilfsgrößen sehr abhängig ist.

der Reaktion



für die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[\text{Br}'_3][\text{OH}']}{[\text{BrOH}][\text{Br}']^2} = k$$

ein passabler Wert ergibt.

Wenn unsere über die Reaktionsordnung und den Reaktionsmechanismus gemachten Annahmen zutreffend sind, so muß, wie in Mitteilung V gezeigt wurde, zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten K_a und K_b und der Gleichgewichtskonstante k die Beziehung bestehen

$$k = \sqrt{\frac{K_a}{K_b}}$$

Zur Berechnung von K_b ziehen wir den Versuch 6 heran, einerseits weil seine Reaktion eine sehr rasche ist, andererseits weil seine Bromidkonzentration derart groß ist, daß das Brom praktisch nur als Tribromion (über 90%, wenn die Konstante des Tribromiongleichgewichtes zu 6×10^{-2} angenommen wird) zugegen ist. Der höchste beobachtete Wert von k_2 ist 68×10^{-5} oder, auf Mole pro Liter umgerechnet,

$$k_2 = 2 \times 10^3 \times 68 \times 10^{-5} = 1.36.$$

Die Hydroxylionkonzentration ergibt sich, wenn die Dissoziationskonstante der Kohlensäure nach der zweiten Stufe zu 6.0×10^{-11} angenommen wird, zu $[\text{OH}'] = 2.1 \times 10^{-5}$. Hieraus berechnet sich

$$K_b = \frac{k_2 [\text{Br}']^3}{[\text{OH}']} = 6.5 \times 10^4.$$

Führen wir dieses K_b und den Wert von K_a aus Mitteilung IV in die Gleichung für k ein, so erhalten wir:

$$k = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-4}}{6.5 \times 10^4}} = 5.5 \times 10^{-5}.$$

Ein nur unwesentlich verschiedenes k berechnet sich aus den Mono-Biphosphatversuchen, was im Hinblick auf die ganz anderen Konzentrationsverhältnisse dieser Versuche bemerkenswert ist.

Aus der Hydrolysenkonstante des Broms,¹ der Wasserkonstante und der Konstante des Tribromiongleichgewichtes ergibt sich

$$k = 3 \cdot 2 \times 10^{-5},$$

also dieselbe Größenordnung.

Unsere über die Form der Zeitgesetze der raschen Reaktionen $\text{Br}'_3 \rightarrow \text{BrO}'_3$ und $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}'_3$ aus Analogiegründen gemachten Annahmen finden also in dem Ausfall dieser Stichprobe eine Stütze.

Während der Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes B bei der Jodreaktion bereits sehr klein ist, ist derselbe nach dem Ergebnis vorliegender Untersuchungen bei der analogen Bromreaktion verschwindend.

Diese Sachlage war aus chemischen und aus Stetigkeitsgründen vorauszusehen. Die mit A und B bezeichneten Zeitgesetze der Reaktionen $\text{XOH} \rightarrow \text{XO}'_3$ und $\text{X}'_3 \rightarrow \text{XO}'_3$, beziehungsweise $\text{X}_2 \rightarrow \text{XO}'_3$ machen den Verlauf der betreffenden Reaktionen über das nämliche Zwischenprodukt X_3OH wahrscheinlich. Sie sind »reziproke Zeitgesetze«² und stehen zueinander in statischer Beziehung. Der Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes A ist nun bei der Jodreaktion $\text{JOH} \rightarrow \text{JO}'_3$ ein sehr weiter (Mitteilung III) und wenn dessenungeachtet der Bereich des Zeitgesetzes B der Reaktion $\text{J}'_3 \rightarrow \text{JO}'_3$, beziehungsweise $\text{J}_2 \rightarrow \text{JO}'_3$ ein kleiner ist (Mitteilung V und VI), so durfte geschlossen werden, daß beim Brom, wo der Bereich des Zeitgesetzes A der Reaktion $\text{BrOH} \rightarrow \text{BrO}'_3$ ein engumgrenzter ist (Mitteilung IV), der Bereich des Zeitgesetzes B der Reaktion

¹ W. C. Bray und E. L. Connolly, Journ. Am. Chem. Soc., 33 (1911), 1485.

² Zwei Zeitgesetze sollen dann als reziprok bezeichnet werden, wenn die Division ihrer Konzentrationsfunktionen zu dem Massenwirkungsbruch einer möglichen Reaktion führt. Zeitgesetze, aus welchen sich ein Gleichgewicht ermitteln läßt (Mitteilung VIII), müssen daher auch reziprok sein.

$\text{Br}'_3 \rightarrow \text{BrO}'_3$, beziehungsweise $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}'_3$ verschwindend klein ist. Nach Untersuchungen, die noch im Gange sind, ist bei der Chlorlaugenreaktion $\text{ClOH} \rightarrow \text{ClO}'_3$ das Zeitgesetz *A* überhaupt nicht mehr nachzuweisen, so daß zu erwarten ist, daß für den Verlauf der Reaktion $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}'_3$ nach Zeitgesetz *B* kaum noch Anhaltspunkte vorhanden sein werden.

Der den Zeitgesetzen *A* und *B* zugelegte Reaktionsmechanismus gründet sich auf die Zwischenbildung des Stoffes X_3OH , welcher als Anlagerungsprodukt von X_2 an XOH aufzufassen ist. Die Tendenz zur Bildung derartiger Anlagerungsprodukte nimmt nun in der Reihe Jod, Brom, Chlor im allgemeinen ab (vgl. Trihalogenionbildung) und in der nämlichen Reihenfolge müssen auch die Gültigkeitsbereiche der Zeitgesetze *A* und *B* kleiner werden.

Die langsame Reaktion.

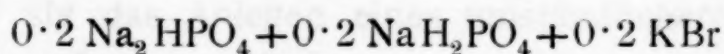
Wenn es unmöglich ist, den Verlauf unserer Reaktion nach der Seite größerer Geschwindigkeitswerte zu verfolgen, so gelingt es um so leichter, der Reaktion in der Richtung abnehmender Geschwindigkeit nachzugehen. Eine Grenze in dieser Richtung ist durch die Einstellung des Brom-Bromatgleichgewichtes gegeben. Es hat sich aber gezeigt, was aus Analogiegründen wieder vorausgesehen werden konnte, daß, von diesem Gleichgewicht noch weit entfernt, die Bromatbildung schon unmeßbar langsam wird. Eine geringfügige Erhöhung von $[\text{Br}']$ und Erniedrigung von $[\text{OH}']$ gegenüber den Verhältnissen z. B. unserer ersten Versuchsreihe genügt, um an die Grenze der Meßbarkeit zu gelangen. Dieser Umstand allein besagt, daß die Potenzexponenten des für die langsame Reaktion gültigen Zeitgesetzes sehr hohe Werte haben müssen.

Zwecks Messung dieser langsamen Reaktion wurde wieder die Methode der konstanten Geschwindigkeit herangezogen. Der Fortschritt der Reaktion mußte alsdann an der Zunahme des Bromats gemessen werden. Die Bestimmung des letzteren neben dem im Überschuß vorhandenen Brom wurde nach derselben Analysenmethode, welche in der

vorhergehenden Mitteilung geübt wurde, vorgenommen. Leider fällt die Ungenauigkeit der letzteren im gegebenen Falle, wo es sich um die Bestimmung geringfügiger Bromatkonzentrationen handelt, noch mehr ins Gewicht. Unsere Ergebnisse haben daher vornächst nur den Charakter von Orientierungswerten. Von der Anstellung der Blindprobe, durch welche die bei der jodometrischen Bromatbestimmung statthabende Luft-sauerstoffreaktion in Rechnung gezogen werden kann, konnte jedoch Abstand genommen werden, nachdem zufolge der Art der Berechnung der konstanten Geschwindigkeit additive Fehler herausfallen.

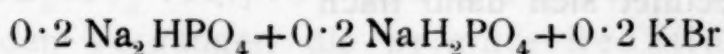
In folgenden Versuchen ist die laufende Bromatkonzentration x in Kubikzentimetern 0.01 n. Thiosulfatlösung pro 100 cm^3 des Reaktionsgemisches angeführt. Die Temperatur ist 25° , die Zeiteinheit wieder die Minute.

11. Versuch.



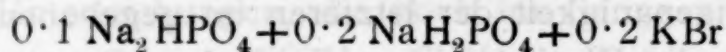
θ	x	x_0	$10^2 R$
0	6.71	0	—
60	16.90	10.19	17
120	25.89	19.18	16
180	35.00	28.29	16
∞	1302.00	—	—

12. Versuch.



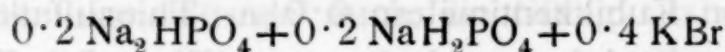
θ	x	x_0	$10^2 R$
0	6.71	0	—
200	11.31	4.60	2.3
400	15.51	8.80	2.2
600	19.97	13.26	2.2
∞	650.00	—	—

13. Versuch.



ϑ	x	x_0	$10^2 R$
0	3.10	0	—
200	5.49	2.39	1.2
400	7.78	4.68	1.2
600	10.74	7.64	1.3
∞	1295.00	—	—

14. Versuch.



ϑ	x	x_0	$10^2 R$
0	1.60	0	—
1440	7.07	5.47	0.38
∞	1404.00	—	—

Unter x für $\vartheta = \infty$ findet sich die Bromatkonzentration, welche sich nach vollständigem Ablauf der Reaktion ergeben würde. Sie ist gleich der Bromkonzentration zu Anfang der Reaktion und wurde derart gemessen, daß zu Beginn eines jeden Versuches eine Probe des Reaktionsgemisches mit einer Lösung von NaHCO_3 und KJ versetzt und das ausgeschiedene, dem Brom äquivalente Jod mit Thiosulfat titriert wurde. Unter x_0 findet sich die laufende Bromatkonzentration, vermindert um den Wert, welcher zur Zeit $\vartheta = 0$ (Zeit der ersten Probeentnahme) gefunden wurde. Die konstante Geschwindigkeit R berechnet sich dann nach

$$R = \frac{x_0}{\vartheta}.$$

Die Lösungen der Versuche 11 und 12 sind identisch bis auf die Bromkonzentration, welche bei Versuch 11 ungefähr doppelt so groß ist. Es berechnet sich aus den R -Werten $z = 2.9$.

Die Lösungen der Versuche 11 und 13 sind gleich bis auf die Alkalinität, welche in Versuch 11 doppelt so groß ist. Es berechnet sich daher aus diesen beiden Messungen $x = 3.7$.

Aus den Versuchen 11 und 14 läßt sich schließlich die Potenz der Bromionkonzentration ermitteln. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Bromkonzentration bei den beiden Versuchen etwas verschieden ist (zirka 1300 und 1404). Wählt man z zu rund gleich 3, so ergibt sich y nach Gleichung

$$\frac{17 \times 1404^3}{0.38 \times 1300^3} = 2^y$$

zu $y = 5.8$. Dieser Wert erniedrigt sich etwas, wenn wir die Abbindung von Bromion zufolge Tribromionbildung berücksichtigen, er erhöht sich, wenn wir aus ihm den Wert berechnen würden, welcher für das Zeitgesetz der Reaktion gilt, bei der das Brom allein in Form von Tribromion vorliegt. Die Genauigkeit unserer Meßergebnisse ist jedoch keinesfalls derart, daß sie das Anlegen eines umständlicheren Rechenapparates rechtfertigen würde.

Nach allen bisherigen Erfahrungen sind diese gefundenen Werte untere Grenzen und man könnte zunächst an eine Analogie der langsamen Bromreaktion mit der langsamen Jodreaktion denken und dementsprechend $x = 4$, $y = 6$ und $z = 3$ setzen.

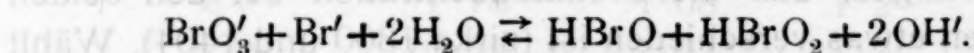
Es ist aber auch noch eine andere Deutungsweise der Messungen denkbar, die vielleicht die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Es hat sich unzweifelhaft ergeben, daß die Zeitgesetze der langsamen Reaktion $J'_3 \rightarrow JO'_3$ und des inversen Vorganges $JO'_3 \rightarrow J'_3$ reziprok sind und daß sehr wahrscheinlich bei beiden Vorgängen die primäre Reaktion zu dem nämlichen Zwischenprodukt führt. Nehmen wir eine Analogie der Bromreaktion mit der Jodreaktion auch nach dieser Richtung hin an, so müßte das von uns gesuchte Zeitgesetz reziprok sein in bezug auf das Zeitgesetz der Reaktion $BrO_3 \rightarrow Br'_3$. Letzteres lautet¹ — wenn wir an

¹ Siehe die vorhergehende Mitteilung.

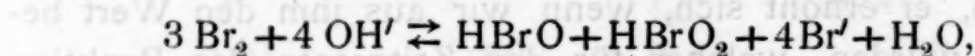
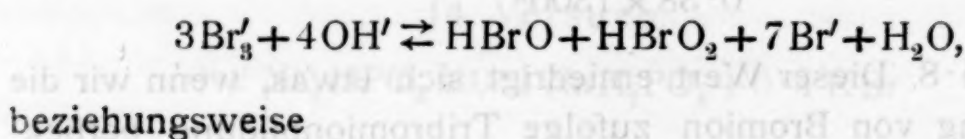
Stelle der Wasserstoff- die Hydroxylionkonzentration einführen —

$$\frac{-d[\text{BrO}_3']}{d\vartheta} = K_1 \frac{[\text{Br}']}{[\text{OH}']^2} [\text{BrO}_3'].$$

Der primäre Vorgang ist folgender:



Die Zeitgesetze unserer Reaktion würden alsdann entsprechend dem primären Vorgang



lauten müssen:

$$\frac{-d[\text{Br}_3']}{d\vartheta} = K_2 \frac{[\text{OH}']^4}{[\text{Br}']^7} [\text{Br}_3']^3,$$

beziehungsweise

$$\frac{-d[\text{Br}_2]}{d\vartheta} = K_2' \frac{[\text{OH}']^4}{[\text{Br}']^4} [\text{Br}_2]^3,$$

wobei die Koeffizienten K_2 und K_2' miteinander durch die Konstante k_0 des Tribromiongleichgewichtes

$$\frac{[\text{Br}_2][\text{Br}']}{[\text{Br}_3']} = k_0$$

nach der Formel

$$\frac{K_2}{K_2'} = k_0^3$$

verknüpft wären.

Damit diese Zeitgesetze aus der Gleichung der primären Vorgänge hervorgehen, dürfen nicht letztere, sondern die ihnen unmittelbar folgende Reaktion muß geschwindigkeitsbestimmend sein.

Wenn unsere Annahmen über die Form der Zeitgesetze den Charakter der Wahrscheinlichkeit für sich in Anspruch nehmen wollen, so müssen sie eine Stichprobe aushalten. Sie besteht in der Berechnung des Brom-Bromatgleichgewichtes

$$\frac{[\text{BrO}_3'] [\text{Br}']^8}{[\text{Br}_3']^3 [\text{OH}']^6} = K$$

aus den Geschwindigkeitskoeffizienten K_1 und K_2 der inversen Reaktionen des Gleichgewichtes $\text{BrO}_3' + \text{Br}' \rightleftharpoons \text{Br}_3' + \text{OH}'$. Nach den in Mitteilung V dargelegten Prinzipien muß nämlich

$$K = \frac{K_2}{3K_1}$$

sein.

Zur Berechnung von K_2 ziehen wir den Versuch 14, welcher dem langsamsten Vorgang entspricht, heran. In Umrechnung der Konzentrationen auf Litermole erhalten wir

$$R = \frac{0.38 \times 10^{-2}}{2 \times 10^4} = 1.9 \times 10^{-7},$$

$$[\text{Br}_3'] = \frac{1400}{2 \times 10^4} = 0.07,$$

$$[\text{Br}'] = 0.4 - 0.07 = 0.33,$$

$$[\text{OH}'] = \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-7}} = 5 \times 10^{-8}$$

und hieraus

$$K_2 = \frac{R [\text{Br}']^7}{[\text{OH}']^4 [\text{Br}_3']^3} = 3.8 \times 10^{22}.$$

Der Wert von K_1 ist nach dem Ergebnis der Messungen der vorhergehenden Mitteilung rund

$$K_1 = 200 \times (10^{-14})^2 = 2.0 \times 10^{-26},$$

so daß sich schließlich ergibt:

$$K = \frac{3.8 \times 10^{22}}{3 \times 2.0 \times 10^{-26}} = 6.3 \times 10^{47}.$$

Aus den bekannten Potentialmessungen von Luther und Sammet,¹ der Wasserkonstante und dem Tribromiongleichgewicht berechnet sich für K :

$$K = 4.8 \times 10^{47},$$

also dieselbe Größenordnung.

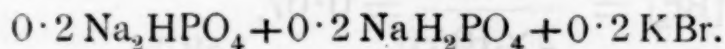
Der Ausfall dieser Stichprobe sowie die annähernd ermittelten Potenzexponenten sprechen für die Angemessenheit aller unserer Annahmen.

Einfluß der Temperatur.

Im Hinblick auf den verschwindend kleinen Gültigkeitsbereich des Zeitgesetzes B erschienen Versuche zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten desselben von vornherein wenig aussichtsvoll.

Wir haben uns daher damit begnügt, den Einfluß der Temperatur auf die langsame Reaktion festzustellen. Auch hier kann es sich jedoch in Anbetracht der geringen Genauigkeit der Messungen nur um einen Orientierungswert handeln.

Versuchsreihe



15. Versuch.

$$t = 25.0^\circ$$

θ	x	x_0	R
0	3.90	0	—
60	12.30	8.40	0.14
∞	1050.00	—	—

16. Versuch.

$$t = 32.0^\circ$$

θ	x	x_0	R
0	6.38	0	—
20	25.48	19.10	0.955
∞	1020.00	—	—

¹ Zeitschr. für Elektrochemie, 11 (1905), 293.

Wenn die beiden R -Werte miteinander verglichen werden sollen, so müssen sie wieder auf die nämliche Bromkonzentration, z. B. die des Versuches 15, reduziert werden. Wir erhalten alsdann

$$R_{25} = 0.14$$

$$R_{32} = 0.955 \left(\frac{1050}{1020} \right)^3 = 1.04$$

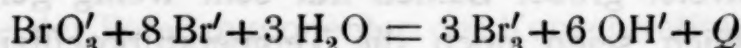
und hieraus den Temperaturkoeffizienten für 10° :

$$\tau = 17.4.$$

Aus diesem Temperaturkoeffizienten (τ_2) der langsamen Reaktion $\text{Br}'_3 \rightarrow \text{BrO}'_3$ und dem der inversen Reaktion (τ_1) muß sich wieder nach der Formel (vgl. Mitteilung V und VIII)

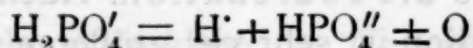
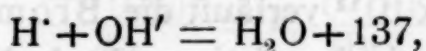
$$Q = 406 \log \frac{\tau_2}{\tau_1}$$

die Wärmetönung der Reaktion



ermitteln lassen, nachdem vorher beide Koeffizienten auf die für die gleiche Lösung, z. B. Laugenlösung, gültigen Werte reduziert worden sind.

Für die Zwecke der Reduktion benutzen wir die angenäherten Wärmetönungen



und erhalten für τ_1 (Wert in Mineralsäurelösung 2.0) nach

$$\log \frac{\tau_1}{2.0} = \frac{2 \times 137}{406}$$

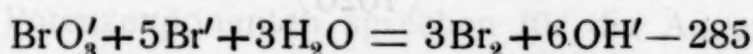
$\tau_1 = 9.46$ und für τ_2 (Wert in Monophosphat-Biphosphatlösung 17.4) nach

$$\log \frac{17.4}{\tau_2} = \frac{4 \times 137}{406}$$

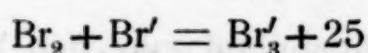
$\tau_2 = 0.777$, woraus sich für die gesuchte Wärmetönung ergibt:

$$Q = 406 \log \frac{0.777}{9.46} = -441.$$

Aus der aus thermochemischen Daten von Thomsen folgenden Reaktionswärme



und der Wärmetönung¹



erhalten wir, dem Vorzeichen und der Größenordnung nach übereinstimmend,

$$Q = -210.$$

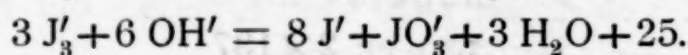
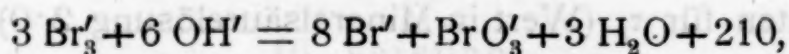
Ein anderer Grad der Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, denn auch der Vergleichswert ermittelt sich als kleine Differenz zweier großer Zahlen nur sehr wenig genau.

Schließlich seien noch die Temperaturkoeffizienten der langsamen Reaktionen $\text{Br}_3' \rightarrow \text{BrO}_3'$ und $\text{J}_3' \rightarrow \text{JO}_3'$ im Hinblick auf die in Mitteilung VIII entwickelten Gesichtspunkte miteinander verglichen.

Entsprechend den Geschwindigkeitskoeffizienten

$$3.8 \times 10^{22},$$

beziehungsweise 2.3×10^{11} verläuft die Bromreaktion sehr viel rascher als die Jodreaktion. Auch die Wärmetönung der ersteren Reaktion ist sehr viel größer als die der letzteren:



Beides sind Gründe dafür, daß die Temperaturkoeffizienten der Bromreaktion wesentlich kleiner sein sollen als die der Jodreaktion. Dies trifft in der Tat zu,

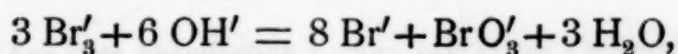
¹ R. Abegg und F. Auerbach, Handbuch der anorg. Chemie, IV, 2 (1913), 260.

wie aus folgender Zusammenstellung, in welcher die berechneten Temperaturkoeffizienten zum Unterschied von den auch beobachteten in Klammern gesetzt wurden, entnommen werden kann.

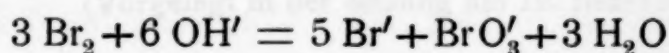
Temperaturkoeffizient in Lösungen von			
	Na OH	$\text{CO}_3'' + \text{HCO}_3'$	$\text{HPO}_4'' + \text{H}_2\text{PO}_4'$
$\text{Br}_3' \rightarrow \text{BrO}_3' \dots\dots$	(0·8)	(6·7)	17
$\text{J}_3' \rightarrow \text{JO}_3' \dots\dots$	5·1	44	(115)

Zusammenfassung.

Es wurde die Kinetik der Bromatbildungsreaktion nach



beziehungsweise



untersucht und gefunden, daß die Geschwindigkeit der Bromatbildung mit den Konzentrationen von Brom und Hydroxylion steigt und mit zunehmender Bromionkonzentration abnimmt. Die Werte der Potenzexponenten der Konzentrationen variieren mit der Geschwindigkeit. Neutralsalze verzögern.

Es wurde ferner für die rasche Reaktion das Zeitgesetz

$$\frac{-d[\text{Br}_3']}{d\vartheta} = k_1 \frac{[\text{OH}']}{[\text{Br}']^3} [\text{Br}_3']^2,$$

beziehungsweise

$$\frac{-d[\text{Br}_2]}{d\vartheta} = k_1' \frac{[\text{OH}']}{[\text{Br}']} [\text{Br}_2]^2$$

und für die langsame Reaktion das Zeitgesetz

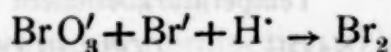
$$\frac{-d[\text{Br}_3']}{d\vartheta} = k_2 \frac{[\text{OH}']^4}{[\text{Br}']^7} [\text{Br}_3']^3,$$

beziehungsweise

$$\frac{-d[\text{Br}_2]}{d\vartheta} = k_2' \frac{[\text{OH}']^4}{[\text{Br}']^4} [\text{Br}_2]^3$$

wahrscheinlich gemacht. Der Temperaturkoeffizient der in einer Monophosphat-Biphosphatlösung gemessenen langsamen Reaktion ist von der Größenordnung 17.

Aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der raschen Reaktion und dem der Reaktion $\text{HBrO} + \text{OH}' \rightarrow \text{BrO}'_2$ lässt sich das Brom-Hypobromitgleichgewicht und aus den Koeffizienten der langsamen Reaktion und dem der Reaktion



das Brom-Bromatgleichgewicht berechnen.

Das Convallarin.

I. (vorläufige) Mitteilung

von

J. Lindner.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Dezember 1914.)

G. F. Walz¹ hat vor etwa 60 Jahren aus dem Maiglöckchen, *Convallaria majalis*, zwei Glukoside, das Convallarin und das Convallamarin, gewonnen. Außer seinen Angaben über die Eigenschaften und die Zusammensetzung sowohl der Glukoside als auch der Spaltprodukte ist in der chemischen Literatur wenig über diese Pflanzenstoffe zu finden. Nach La Franca² wirken sie ähnlich wie Strychnin auf das Herz ein und das Convallarin hat auch therapeutische Verwendung gefunden. Votoček und Vondraček³ haben die Zuckerkomponenten des Convallarins und Convallamarins untersucht und Reichard⁴ beschreibt die Reaktion der Glukoside mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und einer Anzahl anderer anorganischer und organischer Reagentien. Was mich veranlaßte, die Konstitutionsaufklärung zunächst des Convallarins zu versuchen, war der Umstand, daß es den amorphen Saponinen nahesteht und nach Walz krystallisierbar ist, für die Untersuchung daher günstige Bedingungen

¹ Neues Jahrbuch für Pharm., X, 145 (1858).

² C. C. (1909), II, 1482 und (1911), II, 1466.

³ Zeitschr. für Zuckerind. in Böhmen, 27, 333 und Ber. der Deutschen chem. Ges., 36, 4372 (1903).

⁴ C. C. (1911), I, 1451.

bieten mußte. Durch eine andere Arbeit in Anspruch genommen, habe ich das Studium des Convallarins schon vor längerer Zeit unterbrochen und durch äußere Umstände bin ich derzeit an der beabsichtigten Wiederaufnahme der Arbeit gehindert. Ich möchte daher im folgenden die bisherigen Ergebnisse meiner Untersuchung bekanntgeben, einerseits um mir das Arbeitsgebiet zu wahren, andererseits auch deshalb, weil sich die von Walz herrührenden Angaben, die sich in den Handbüchern finden, zum Teil als unrichtig herausgestellt haben und der Korrektur bedürfen.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Convallarins.

Walz¹ hat zur Bereitung des Glukosides die Pflanzen *Convallaria majalis* während oder nach der Blüte gesammelt, vorsichtig getrocknet, grob gepulvert und mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit basischem Bleiacetat versetzt, das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade abdestilliert. »Beim Erkalten des Rückstandes bildete sich eine große Menge von Krystallen,« die von Harz und Chlorophyll durch Waschen mit Äther und Chloroform befreit wurden (aus der Mutterlauge wurde das Convallamarin gewonnen). Dem Convallarin kommt nach Walz die Formel $C_{34}H_{62}O_{11}$ zu; der Körper krystallisiert nach seinen Angaben in »geraden, rektangulären Säulen«, ist in Alkohol löslich, in Äther und Wasser unlöslich, beziehungsweise schwer löslich, verleiht letzterem die Eigenschaft zu schäumen usw.

Ich habe das Convallarin als fertiges Präparat von der Firma Merck bezogen und in Form eines schwach gelb gefärbten amorphen Pulvers erhalten. Meine zahlreichen Versuche, Convallarin in die krystallisierte Form überzuführen, sind sämtlich fehlgeschlagen. Beim Abdampfen oder langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung bildete sich stets ein zäher Syrup, der beim Trocknen zu einem harten

¹ Ich führe die Angaben von Walz kurz an, weil seine Originalabhandlungen sehr schwer zugänglich sind.

Lack erstarrte und zum Schluß in Bruchstücke zersprang, die oft auffällig regelmäßige Formen zeigten. Beim allmählichen Fällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser oder beim Verdunsten des Alkohols aus einer wasserhaltigen alkoholischen Lösung fiel das Glukosid wieder als amorphes Pulver aus. Die Wahl anderer Lösungsmittel führte zu keinem besseren Erfolg. Da auch meine Elementaranalyse mit jener von Walz nicht übereinstimmte, mußte ich an der Identität der behandelten Präparate zweifeln. Nach der Auskunft, die mir Merck auf meine Anfrage freundlichst erteilte, ist aber sein Convallarin mit dem von Walz so bezeichneten Glukosid jedenfalls identisch und auch eine Änderung im chemischen Bau der Verbindung infolge der fabrikmäßigen Behandlung erscheint ausgeschlossen. Für die abweichenden Analysenangaben hat sich später eine befriedigende Erklärung gefunden, die Angaben über die Krystallisationsfähigkeit habe ich dagegen nicht zu deuten vermocht. Es würde mir gewagt erscheinen, das Convallarin auf Grund der negativen, wenn auch zahlreichen Versuche nunmehr als amorph zu bezeichnen.

Da die Reindarstellung durch Krystallisation nicht möglich war, versuchte ich durch fraktionierte Fällung ein analysenreines Präparat zu gewinnen. Das Convallarin wurde aus alkoholischer Lösung zuerst mit Wasser, hierauf mit Äther abgeschieden. Die Schwierigkeit liegt dabei, wie es sich zeigte, weniger in der Entfernung organischer Verunreinigungen — selbst das Handelsprodukt scheint ein nahezu einheitlicher, reiner Körper zu sein — als in der stark hygroskopischen Eigenschaft der Verbindung, die außerdem wahrscheinlich ein schwer zersetzbares Hydrat bildet. Lufttrockene Substanz lieferte ganz unbrauchbare Analysenwerte, aber auch die Trocknung bei 100° , die Walz vornahm, ist vollständig zu verwerfen.

Von einem zwei Wochen über Calciumchlorid getrockneten, gereinigten Präparat gaben 0.2662 g bei der Verbrennung 0.5785 g CO_2 und $0.1941\text{ g H}_2\text{O}$.

Demnach kommen auf 100 Teile Convallarin:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{40}O_{10}$
C	59·27	59·96
H	8·16	8·06
O	32·57	31·98

Obgleich die Übereinstimmung der Werte nicht ganz befriedigend ist, betrachte ich die Formel $C_{25}H_{40}O_{10}$ doch als zweifellos richtig (für das vermutliche Hydrat), weil sie mit der einwandfrei festgestellten Formel des Spaltproduktes Convallaretin zusammenstimmt und weil Feuchtigkeit tatsächlich Abweichungen von obiger Art bewirken muß.

Um festzustellen, ob die im lufttrockenen Convallarin vorhandene Feuchtigkeit in einem bestimmten molekularen Verhältnis zum Glukosid steht, habe ich 10 g des käuflichen Convallarins getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug im Vakuum über Schwefelsäure in

22 Stunden.....	0·411 g,
in weiteren 23 »	0·345 g,
» » 30 »	0·013 g und über Phosphorpentoxyd
» » 40 »	0·012 g.

Die Einstellung eines molekularen Verhältnisses war nicht mehr zu erwarten und ich habe den Versuch daher abgebrochen. Bei einer Analyse dieses getrockneten Präparates, durch die ich mich über die Zusammensetzung des käuflichen Convallarins unterrichten wollte, erhielt ich aus 0·2532 g Substanz 0·5648 g CO_2 und 0·1880 g H_2O , entsprechend

60·84% C,¹ 8·30% H, 30·86% O.

Walz hat mit seinem bei 100° vollständig »ausgetrockneten« Präparat nachstehende Analysenwerte erhalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{62}O_{11}$
C	63·05	63·15
H	10·14	9·60
O	26·81	27·25

¹ Nach den später beim Convallaretin gemachten Erfahrungen rührt der hohe Wert für Kohlenstoff möglicherweise von der teilweisen Zersetzung des Hydrates her.

Die Spaltung des Convallarins in Convallaretin und Zucker habe ich zuerst mit zweiprozentiger, später mit fünf- bis zehnprozentiger Schwefelsäure bei ungefähr 100° vorgenommen. Der feste Körper schwimmt auf der Flüssigkeit in der Kälte und sinkt beim Erwärmen unter. Eine glatte Spaltung ist wenigstens bei größeren Mengen nicht zu erzielen. Das Convallaretin wird von Wasser, wie schon Walz angibt, nicht in merklicher Menge aufgenommen und kann durch Filtrieren von der zuckerhaltigen Flüssigkeit getrennt werden. Zur vollständigen Befreiung von Convallaretin wird letztere mit wenig Äther ausgeschüttelt. Wird hierauf die Schwefelsäure mittelst Bariumcarbonat ausgefällt, so läßt sich in der Zuckerlösung eine geringe Menge eines organischen Bariumsalzes nachweisen, das beim Eindampfen der Lösung und Aufnehmen des Rückstandes mit absolutem Alkohol ungelöst zurückbleibt. 0.1132 g dieses Salzes, das nicht vollständig gereinigt werden konnte, gaben 0.0752 g Bariumsulfat; das Äquivalentgewicht der Säure wäre demnach 107.5 , während der richtige Wert für die wahrscheinlich vorliegende Lävulinsäure 116 beträgt.

Die vollständige Untersuchung des Zuckers ist mir noch nicht gelungen. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung erhielt ich nur in einem Falle Krystalle und diese lassen auf Glykose schließen, was mit den Angaben von Votoček und Vondraček übereinstimmt. Daß die Zuckerkomponente des Convallarins eine Hexose ist, geht auch aus den Elementaranalysen des Convallarins und Convallaretins hervor.

Das Convallaretin.

Der von der Zuckerlösung getrennte Rückstand ist stark braun gefärbt und in Äther nicht vollständig löslich. Der unlösliche Teil gibt auch beim Behandeln mit Säure keine merkliche Ausbeute an Zucker und Convallaretin mehr, wahrscheinlich liegt hier ein Umwandlungsprodukt des Convallaretins vor. Der ätherische Auszug des Rückstandes scheidet beim Verdunsten krystallisiertes Convallaretin aus, das sich

aus Alkohol oder Äther gut umkrystallisieren läßt und unter dem Mikroskop scharf abgegrenzte Wetzsteinformen zeigt. Die Krystalle beginnen sich schon beim Erwärmen auf 75 bis 80° zu bräunen; bei höherer Temperatur bilden sie eine ganz dunkelbraune Masse, die bei 255° noch nicht schmilzt.

Bei den nachfolgenden Verbrennungsanalysen war Präparat I in der Wärme getrocknet und deutlich gebräunt, II und III waren über Calciumchlorid getrocknet und fast rein weiß, IV, über Phosphorpentoxyd getrocknet,¹ zeigte einen schwachen Stich ins Graue. Es kamen auf

I. 0·1281 g	Convallaretin:	0·3265 g	CO ₂	und	0·0973 g	H ₂ O.
II. 0·1748 g	»	0·4313 g	»	»	0·1410 g	»
III. 0·1091 g	»	0·2715 g	»	»	0·0892 g	»
IV. 0·1893 g	»	0·4955 g	»	»	0·1494 g	»

Demnach auf 100 Teile Convallaretin:

	I	II	III	Berechnet für C ₁₉ H ₃₀ O ₅	IV	Berechnet für C ₁₉ H ₂₈ O ₄
C	69·52	67·30	67·87	67·41	71·39	71·20
H	8·50	9·02	9·15	8·94	8·83	8·81
O	21·98	23·68	22·98	23·65	19·78	19·99

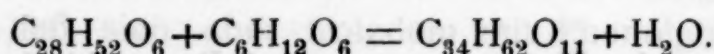
Nach Walz:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₈ H ₅₂ O ₆
C	69·30	69·42
H	10·80	10·78
O	19·90	19·80

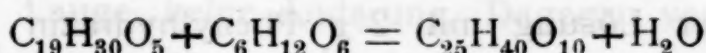
Walz nahm zur Verbrennung reine, »lufttrockene« Substanz, der Wert für Kohlenstoff entspricht jenem in Analyse I (seine Werte für Wasserstoff sind durchwegs zu hoch) und es unterliegt hier keinem Zweifel, daß er kein einheitliches Präparat vor sich hatte. Merkwürdigerweise kommt er trotzdem zu einer Convallarin- und Convallaretinformel, die ein

¹ Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß dieses Präparat von einer späteren Convallarinsendung stammte und durch Spaltung mit stärkerer Säure gewonnen worden war.

richtiges Verhältnis zwischen Glukosid und Spaltprodukt wiedergeben:

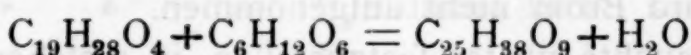


Die Analysen II, III und IV zeigen, daß das Convallaretin $C_{19}H_{28}O_4$ offenbar ein Hydrat bildet, das wohl über Phosphorpentoxyd, nicht aber über Calciumchlorid ein Molekül Wasser abspaltet. Nach den beiden Gleichungen



Convallaretinhydrat + Zucker

und



Convallaretin + Zucker

muß¹ also die Formel $C_{25}H_{40}O_{10}$ einem schwer zerlegbaren Hydrat des Convallarins entsprechen.

Das Molekulargewicht des Convallaretins

konnte ich nach der Methode von Eykmann mit Phenol als Lösungsmittel feststellen. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes betrug bei

G	g	Δ	M
9.450 g Phenol und	0.3599 g Convallaretin:	0.80°	343
9.450 g » »	0.4823 g » »	1.02°	363
10.10 g » »	0.1109 g » »	0.22°	359
10.09 g » »	0.230 g » »	0.51°	322
10.09 g » »	0.3196 g » »	0.73°	316
Berechnet für $C_{19}H_{28}O_4$			320

Das Molekulargewicht M ist nach der bekannten Formel $M = 72 \frac{100 g}{\Delta G}$ berechnet.

Das Molekulargewicht des Convallarins ist 500 für $C_{25}H_{40}O_{10}$ oder 482 für $C_{25}H_{38}O_9$. Die direkte Bestimmung

¹ Ketogruppen, die eine andere Auslegung der Erscheinung ermöglichen würden, kommen im Molekül des Convallaretins nicht vor.

nach obiger Methode hat zu unbrauchbaren, schwankenden Werten geführt.

Methoxyl-, Ketongruppen und Doppelbindungen

enthält das Convallaretinmolekül nach den bisherigen Untersuchungen nicht. Bei einer Methoxylbestimmung nach Zeisel erhielt ich einen geringen Silber Niederschlag, der offenbar von Jodwasserstoffdämpfen herrührte. 1 g Convallaretin, in alkoholischer Lösung mit 2 g Phenylhydrazin und etwas Eisessig 5 Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt, lieferte kein Hydrazon. Durch eine alkoholische Lösung von Convallaretin wird Brom nicht aufgenommen.

Ich versuchte weiter festzustellen, in welcher Weise die Sauerstoffatome im Convallaretin gebunden sind. Dabei stieß ich auf große Schwierigkeiten, doch glaube ich, das Vorhandensein von

zwei Hydroxylgruppen

mit hinreichender Sicherheit nachgewiesen zu haben. Das Convallaretin läßt sich unschwer acetylieren. 2 g davon wurden mit 3 g frisch geschmolzenem Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid zusammengerührt, wobei eine ganz geringe Erwärmung eintrat. Die Mischung wurde 20 Minuten im Ölbad zum schwachen Sieden erwärmt und schließlich mit viel Wasser behandelt. Der ungelöste Teil ist in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol sehr leicht, in Petroläther etwas weniger löslich. In krystallisiertem Zustand habe ich das Acetylderivat nicht erhalten können. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt es als zähe, allmählich erhärtende Masse zurück, die noch stark nach Essigsäure riecht. Beim Stehen über Ätzkali verschwindet der Geruch vollständig. Mangels einer geeigneten Reinigungsmethode konnte ich keine Elementaranalyse von diesem amorphen Produkt vornehmen, dagegen habe ich den Acetylgehalt bestimmt. Die Methode von Wenzel versagte, weil sich die Substanz unter Bräunung rasch zusammenballte. Ich bediente mich daher

der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge, in der sich die Substanz beim Erwärmen vollständig auflöste. Beim nachträglichen Verdünnen mit Wasser trat Trübung ein, die Flüssigkeit ließ sich aber trotzdem mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitrieren. Die Verseifung bei Siedetemperatur unter gewöhnlichem Druck geht langsam vor sich und führte zu schwankenden Werten. 10 cm^3 Lauge vom Versuch I verbrauchten 49·1 cm^3 , von den Versuchen II und III 48·5 cm^3 $\text{n}/_{10}$ -Schwefelsäure und der Titer zeigte nach fünfstündigem Kochen der Lauge keine Änderung. Dagegen verbrauchten 10 cm^3 der Lauge nach dem Kochen mit

- I. 0·3482 g Substanz nach einer Stunde 34·95 cm^3 $\text{n}/_{10}$ -Säure;
- II. 0·2294 » » » 1½ Stunden 36·9 » »
- III. 0·2279 » » » 1¾ » 35·7 » »

Daraus ergibt sich ein Acetylgehalt von I 17·5%, II 21·3%, III 24·2%, während die Berechnung 11·9% für eine, 21·3% für zwei und 28·9% für drei Acetylgruppen ergibt.

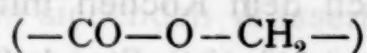
Um die Verseifung mit Sicherheit vollständig durchzuführen, wurden 0·1344 g Acetylprodukt und zum Vergleich 0·2066 g Convallaretin mit je 10 cm^3 Lauge (die 48·7 cm^3 $\text{n}/_{10}$ -Säure zur Neutralisation bedurften) in Einschmelzröhren 5½ Stunden auf 115° erwärmt. Beim Zurücktitrieren wurden für die erste Lösung 39·4 cm^3 , für die zweite 41·7 cm^3 $\text{n}/_{10}$ -Säure verbraucht. Daraus folgt zunächst, daß die Angabe von Walz, wonach Convallaretin von Alkalien nicht beeinflusst wird, nicht richtig ist. In Mole umgerechnet beträgt die Menge des Convallaretins $\frac{0\cdot2066}{320} = 0\cdot00065$, die Menge des zur Verseifung erforderlichen Natriumhydroxyds $\frac{48\cdot7 - 41\cdot7}{10000} = 0\cdot00070$, so daß annähernd auf 1 Mol Convallaretin 1 Mol Hydroxyd entfällt.

Zur Verseifung des Acetylproduktes wurden $\frac{48\cdot7 - 39\cdot4}{10000} = 0\cdot00093$ Mole Hydroxyd verbraucht. 0·1344 g Substanz entsprechen $\frac{0\cdot1344}{320 + 42} = 0\cdot000371$ Molen des Monoacetyl-

oder $\frac{0.1344}{320+2 \times 42} = 0.000333$ Molen des Diacetylderivates.

Zur Verseifung des ersteren wären $0.000371 \times 2 = 0.00074$, des letzteren $0.000333 \times 3 = 0.00100$ Mole Hydroxyd erforderlich. Convallaretin nimmt also zwei Acetylgruppen auf und muß demnach zwei Hydroxylgruppen enthalten. Diese müssen alkoholischer Natur sein, weil Convallaretin von wässriger Lauge nicht gelöst wird.

Die Einwirkung der Lauge auf das Convallaretin ließe ferner auf das Vorhandensein einer Estergruppe



schließen, womit die Funktion sämtlicher vier Sauerstoffatome aufgeklärt wäre. Ein abschließendes Urteil über diese Frage möchte ich jedoch nicht abgeben, weil ich bisher keinen klaren Einblick in die Reaktion zwischen Convallaretin und Lauge gewinnen konnte. Um dies zu erreichen, habe ich mehrmals Convallaretin mit alkoholischer Lauge zu spalten versucht. Beim nachträglichen Verdünnen mit Wasser trat stets Trübung ein; diese scheint aber um so geringer zu sein, je länger und je höher erwärmt wurde. Das Filtrat dieser trüben Flüssigkeit gibt beim Ansäuern eine neuerliche Trübung, die aber durch Lauge nicht mehr völlig gelöst wird. Der erste, mit Wasser erhaltene Niederschlag hat bei der Elementaranalyse (nach mehrmaligem Umkrystallisieren) merkwürdige Werte ergeben.

I. 0.1773 g Substanz lieferten g CO₂ und 0.1466 g H₂O.

II. 0.1504 g Substanz lieferten 0.3865 g CO₂ und 0.1248 g H₂O.

100 Teile Substanz enthalten also:

	Gefunden		Berechnet für (C ₉ H ₁₄ O ₂) _x
	I	II	
C	—	70.09	70.08
H	9.26	9.30	9.16
O	—	20.61	20.76

Die Verbindung muß, wie eine einfache Überlegung zeigt, der Formel (C₉H₁₄O₂)₂ = C₁₈H₂₈O₄ entsprechen, sie unter-

scheidet sich also nur um ein Kohlenstoffatom vom Convallaretin $C_{19}H_{28}O_4$. Ich möchte vor Erlangung weiterer Anhaltspunkte nicht versuchen, eine Erklärung für diese Versuchsergebnisse abzugeben und mich einer Erörterung der Convallaretinformel vorläufig enthalten. Erwähnt sei nur, daß die Formel $C_{19}H_{28}O_4$ mit Bestimmtheit auf das Vorhandensein eines Benzolringes im Molekül schließen läßt, wenn man den gesättigten Charakter des Convallaretons und das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen in Erwägung zieht.

Ich beabsichtige, die Untersuchung des Convallarins, sobald es die Lage gestattet, wieder aufzunehmen und bitte die geehrten Fachgenossen, mir bis auf weiteres dieses Arbeitsgebiet zu überlassen.

(Vorgelgt in der Sitzung am 2. Februar 1879.)

In unserer vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit über die Chlorierungen cyclischer Ketone, die wir in der Zeitschrift für chemische Physik, Bd. 1, S. 1, 1878, veröffentlicht haben, ist es uns gelungen, die in dem vorliegenden Artikel beschriebenen Verbindungen zu erhalten, die wir in der Zeitschrift für chemische Physik, Bd. 1, S. 1, 1878, veröffentlicht haben.

Im Anschlusse daran haben wir in der Zeitschrift für chemische Physik, Bd. 1, S. 1, 1878, veröffentlicht, die Chlorierungen des Anthrachinons, die wir in der Zeitschrift für chemische Physik, Bd. 1, S. 1, 1878, veröffentlicht haben.

In unserer früheren Arbeit haben wir auch die Chlorierungen, die bei der durchgeführten Chlorierung des Anthrachinons mit Antimonpentachlorid entstehen, als Hexachloranthrachinon beschrieben, dem wir die Konstitution eines 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachloranthrachinons geben. Wir würden uns bei dieser Annahme auf eine Beobachtung von Dreyer, der bei der Chlorierung des Anthrachinons mit Antimonpentachlorid 1, 2, 3, 4, 5, 6-Tetrachloranthrachinon erhalten hatte, stützen.

Zur Zeit, 11. 11. 1878.

Chem. Bot. 1, 1.

Versuche über die Perhalogenierung des Anthrachinons

von

Alfred Eckert und Karl Steiner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1914.)

In unserer vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit über »Chlorierungen zyklischer Ketone mit Antimonpentachlorid« haben wir gezeigt, daß in dem Antimonpentachlorid ein ausgezeichnetes Mittel zur Darstellung hochchlorierter Verbindungen vorliegt, daß dieses Reagens aber auch imstande ist, die oben genannten Verbindungen unter Bildung perchlorierter Säuren aufzuspalten.

Im Anschlusse daran haben wir nunmehr einige die Perchlorierung des Anthrachinons betreffende Versuche ergänzt und teilweise berichtigt. Um einige Brom-, beziehungsweise Jodatome in das Anthrachinonmolekül einzuführen, haben wir jedoch einen anderen Weg einschlagen müssen.

In unserer früheren Arbeit haben wir unter den Produkten, die bei der durchgreifenden Chlorierung des Anthrachinons mit Antimonpentachlorid entstehen, ein Heptachloranthrachinon beschrieben, dem wir die Konstitution eines 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinons gaben. Wir stützten uns bei dieser Annahme auf eine Beobachtung von Diehl,¹ der bei gelinder Chlorierung des Anthrachinons mit Antimonpentachlorid 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon erhalten hatte. Als wir aber

¹ Berl. Ber., 11, 180 (1878).

Tetrachlorphtalsäure mit 1,2,4-Trichlorbenzol zu der entsprechenden Heptachlorbenzoylbenzoesäure kondensierten und daraus das 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon herstellten, fanden wir, daß es von dem durch direkte Chlorierung von Anthrachinon erhaltenen verschieden war. Letzteres ist also als 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon aufzufassen.

Wir haben uns durch Versuche überzeugt, daß das 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon durch Behandlung mit Antimonpentachlorid zum großen Teil in 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon übergeht und daß das von uns synthetisch dargestellte 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon hierbei teilweise in sein Isomeres umgewandelt wird. Es gelang uns übrigens, auch unter den bei der direkten Chlorierung des Anthrachinons erhaltenen Produkten das 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon aufzufinden. Das Isomere dürfte sich erst aus diesem infolge einer durch das Antimonpentachlorid bedingten Wanderung des einen α -ständigen Chloratoms bilden.

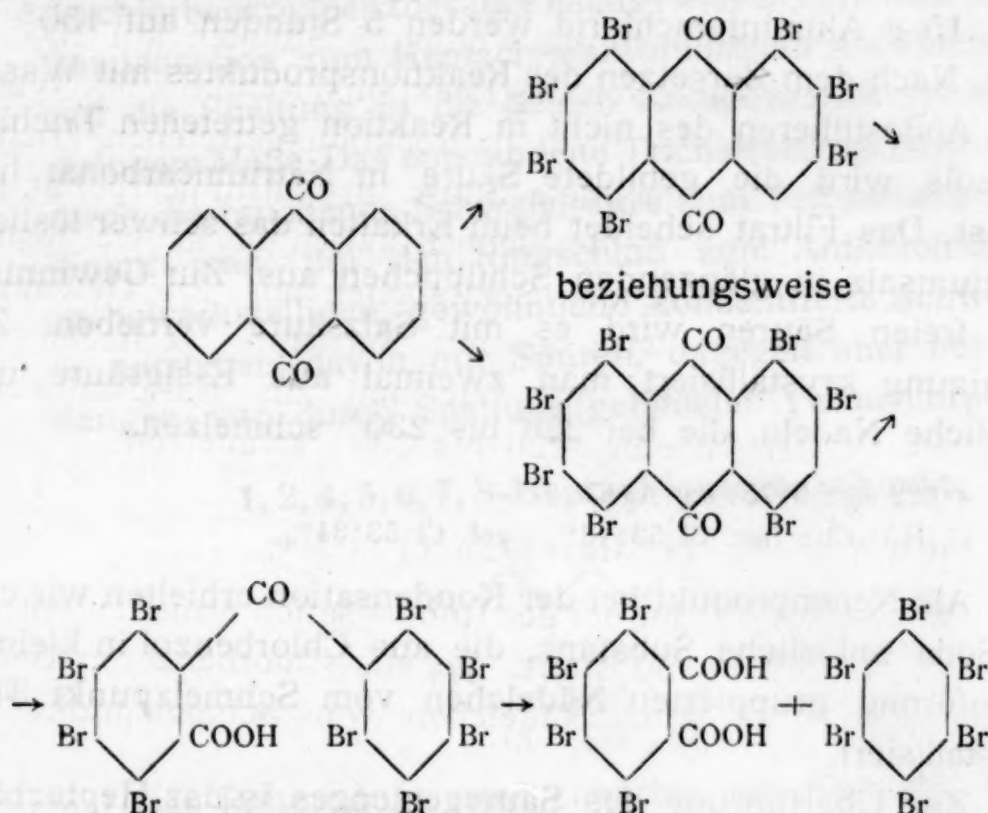
Im Anschluß an diese Versuche wollten wir nunmehr auch das Anthrachinon mit einem Gemenge von Antimontribromid und Brom im molekularen Verhältnisse bromieren, doch ohne Erfolg, denn auch bei mehrstündigem Kochen blieb die angewandte Substanz unverändert.

Wir haben uns darum eines anderen, in der Technik schon öfter mit gutem Erfolg angewendeten Verfahrens bedient, nämlich der Einwirkung von freiem Halogen auf die in Oleum gelöste Substanz.¹ Die Bromierung des Anthrachinons nach diesem Verfahren ist im D. R. P. 107.721 beschrieben.

Wir haben gefunden, daß der Reaktionsverlauf wesentlich von der angewendeten Menge Halogen sowie von der Temperatur abhängt. Als wir nach den Angaben des D. R. P. 107.721 arbeiteten, erhielten wir das dort beschriebene Heptabromanthrachinon; dagegen gelang es uns nicht, ein Tetrabromanthrachinon zu isolieren. Als wir aber einen Überschuß von Brom bei höherer Temperatur zur Einwirkung brachten, wurde das Anthrachinon aufgespalten und wir erhielten als Reaktionsprodukte Perbrombenzoylbenzoesäure, Tetrabrom-

¹ Siehe z. B. Juvalta, D. R. P. 50.177.

phthalsäure und Hexabrombenzol. Die Reaktion verläuft also ganz ähnlich wie die Chlorierung des Anthrachinons mit Antimonpentachlorid.



Dagegen kamen wir zu keinem Resultat, als wir Chlor unter denselben Verhältnissen auf Anthrachinon einwirken ließen, selbst unter mannigfach geänderten Versuchsbedingungen. Eigentlich wäre eine analoge Aufspaltung wie bei der Einwirkung von Brom zu erwarten gewesen, um so mehr, als man nach D. R. P. 228.901 durch Behandlung von in Schwefelsäure gelöstem Anthrachinon mit Chlor bereits 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon erhält.

Experimenteller Teil.

Synthese des 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinons.

Wir kondensierten zunächst Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit 1,2,4-Trichlorbenzol nach Friedel-Crafts. Das Reaktionsprodukt enthält wahrscheinlich zwei isomere Heptachlorbenzoylbenzoesäuren, auf deren Trennung wir verzichtet haben, da sie beide dasselbe Heptachloranthrachinon geben müssen.

Das zu unseren Versuchen benötigte 1,2,4-Trichlorbenzol haben wir nach Noelting und Kopp¹ dargestellt.

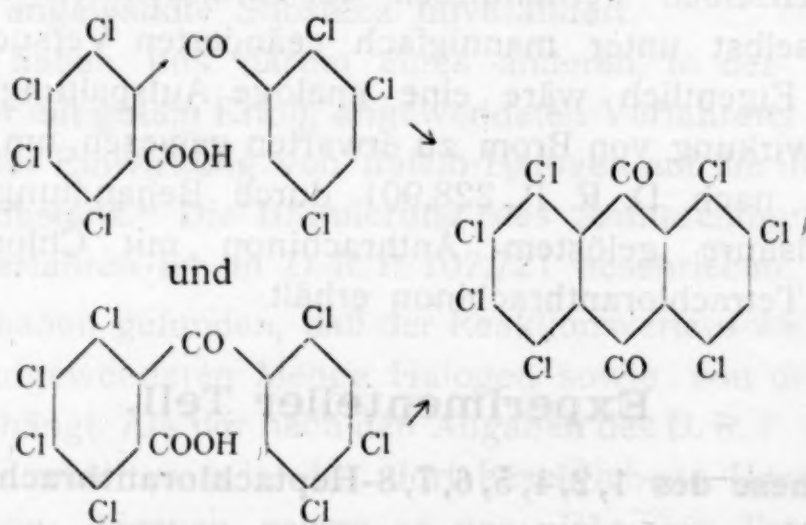
30 g Trichlorbenzol, 15 g Tetrachlorphtalsäureanhydrid und 15 g Aluminiumchlorid werden 5 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Abdestillieren des nicht in Reaktion getretenen Trichlorbenzols wird die gebildete Säure in Natriumcarbonat heiß gelöst. Das Filtrat scheidet beim Erkalten das schwer lösliche Natriumsalz in glänzenden Schüppchen aus. Zur Gewinnung der freien Säuren wird es mit Salzsäure verrieben. Zur Reinigung krystallisiert man zweimal aus Essigsäure um; gelbliche Nadeln, die bei 226 bis 230° schmelzen.

4·522 mg: 9·751 mg AgCl.

C₁₄H₃O₃Cl₇: Ber. Cl 53·13%; gef. Cl 53·34%.

Als Nebenprodukt bei der Kondensation erhielten wir eine in Soda unlösliche Substanz, die aus Chlorbenzol in kleinen, sternförmig gruppierten Nadelchen vom Schmelzpunkt 312° krystallisiert.

Zur Überführung des Säuregemenges in das Heptachloranthrachinon werden 5 g der Säure mit 50 g 20% Oleum eine Stunde auf 200° erwärmt.

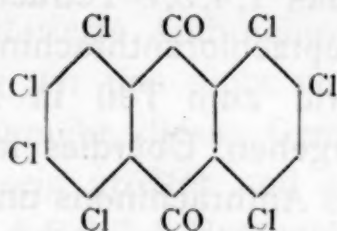


Das Reaktionsprodukt krystallisiert beim Erkalten der Schwefelsäure zum großen Teile in glänzenden Nadeln aus. Es wird in Wasser gegossen und mehrmals mit heißem Wasser ausgekocht, wodurch größere Mengen Tetrachlor-

¹ Berl. Ber., 38, 3509 (1905).

phtalsäure entfernt werden. Die Heptachlorbenzoylbenzoesäure wird nämlich durch Schwefelsäure in analoger Weise gespalten, wie wir dies zum erstenmale in unserer früheren Arbeit bei der Perchlorbenzoylbenzoesäure nachgewiesen haben. Es ist aber die Kondensation zum Heptachloranthrachinon die Hauptreaktion und die Spaltung in die beiden Komponenten erfolgt nur in geringem Maße. Das entstandene Trichlorbenzol dürfte übrigens durch die rauchende Schwefelsäure zum Teil sulfuriert werden. Nimmt man, um den Ringschluß zum Anthrachinonderivat zu bewerkstelligen, gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure, so entstehen davon nur Spuren, dagegen aber beträchtliche Mengen von durch Spaltung gebildeter Tetrachlorphtalsäure.

1, 2, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon.

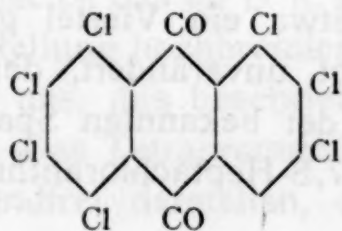


Das Rohprodukt wird zunächst mit Eisessig, worin das Chloranthrachinon schwer löslich ist, ausgekocht und dann zweimal aus Chlorbenzol umkrystallisiert, blaßgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 302°.

4·438 mg: 9·894 mg AgCl.

$C_{14}H_2O_2Cl_7$: Ber. Cl 55·26%; gef. Cl 55·15%.

Das auf diesem Wege erhaltene Heptachloranthrachinon ist also verschieden von dem aus Anthrachinon und Antimonpentachlorid erhaltenen, dem wir damals die Konstitution eines 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinons zuschrieben. Da nur zwei Heptachloranthrachinone möglich sind, ist das in unserer vorigen Arbeit beschriebene, bei 380° schmelzende Produkt als 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon



aufzufassen.

Unsere damalige Konstitutionsauffassung stützte sich, wie schon eingangs erwähnt, auf die Beobachtung von Diehl,¹ der bei gelinder Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Anthrachinon 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon erhalten hatte. Wir nahmen an, daß auch bei unserer Arbeitsweise dieses Tetrachloranthrachinon als Zwischenprodukt entstehen würde. Das Endprodukt der Reaktion ist aber 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon mit einer freien α -Stelle. Es muß daher bei weiterer Behandlung des Tetrachloranthrachinons mit Antimonpentachlorid nicht nur Chlorierung, sondern auch eine Wanderung des einen Chloratoms eintreten.

Um diese Annahme näher zu begründen, haben wir die folgenden Versuche unternommen. Es gelang uns zu zeigen, daß sowohl das 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon als auch 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon beim Behandeln mit Antimonpentachlorid zum Teil in 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon übergehen. Überdies fanden wir unter den Reaktionsprodukten des Anthrachinons und des 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinons das 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon auf. Letzteres scheint also sich primär zu bilden und dann unter dem Einfluß des Antimonpentachlorids in sein Isomeres überzugehen.

Kocht man nämlich 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon 8 Stunden lang mit der 15fachen Menge Antimonpentachlorid und arbeitet man das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise auf, so erhält man in der Hauptmenge 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon, daneben 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon, ferner die Spaltungsprodukte Perchlorbenzoylbenzoesäure, Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol.

1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon liefert bei achtstündigem Kochen mit der 15fachen Menge Antimonpentachlorid und üblicher Aufarbeitung etwa zur Hälfte Perchlorbenzoylbenzoesäure, etwa ein Viertel geht in das Isomere über, ein Viertel bleibt unverändert, daneben entsteht noch eine geringe Menge der bekannten Spaltungsprodukte. Das entstandene 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon wurde durch

¹ L. c.

den Schmelzpunkt 380° , Mischungsschmelzpunkt und Analyse identifiziert.

3.934 mg: 8.911 mg AgCl.

$C_{14}H_2O_2Cl_7$: Ber. Cl 55.26%; gef. Cl 55.91%.

Die Trennung der beiden isomeren Heptachloranthrachinone macht keine Schwierigkeiten, da das 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon in organischen Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich ist als sein Isomeres. So löst es sich z. B. wenn auch nicht sehr leicht in Eisessig, während das 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon darin ganz unlöslich ist.

Wir haben in unserer vorigen Arbeit bei der Aufarbeitung des Anthrachinonreaktionsproduktes erwähnt, daß wir nach Entfernung der Perchlorbenzoylbenzoesäure und des Hexachlorbenzols den Rückstand mit Eisessig ausgekocht haben, »wobei niedriger chlorierte Anthrachinone in Lösung gingen, mit deren Trennung wir uns nicht weiter beschäftigt haben«.

Wir haben nunmehr dieses Gemenge näher untersucht und gefunden, daß sein größter und am schwersten löslicher Anteil aus dem 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon besteht. Die Identifizierung erfolgte durch den Schmelzpunkt (302°), Mischungsschmelzpunkt, sowie durch den Vergleich der sonstigen Eigenschaften.

Bromierung des Anthrachinons.

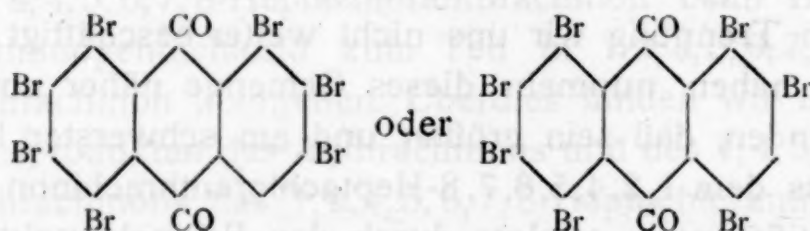
Da, wie schon erwähnt, ein Gemenge von Antimontribromid und Brom auf Anthrachinon nicht einwirkt, so untersuchten wir, wie sich eine Lösung von Anthrachinon in Oleum gegen freies Brom verhält. Wir hofften, daß bei Anwendung eines großen Überschusses von Brom das Anthrachinon eine ähnliche Aufspaltung erleiden würde wie bei der Behandlung mit Antimonpentachlorid. Die Versuche bestätigten unsere Erwartungen.

Wir haben zunächst das im D. R. P. 107.721 beschriebene Verfahren zur Darstellung hochbromierter Anthrachinone ausgeführt. Es gelang uns, das beschriebene Heptabromanthrachinon zu isolieren. Das Tetrabromanthrachinon konnten wir jedoch nicht einwandfrei darstellen, es dürfte ein Gemenge vorliegen.

Nach den Angaben des D. R. P. werden 10 g Anthrachinon in 200 g 80 % Oleum gelöst und 30 g Brom allmählich zufließen gelassen, worauf man 3 Stunden bei 50° stehen läßt. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, wobei sich ein rötlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag abscheidet, der abfiltriert und gewaschen wird.

Zur Isolierung des Heptabromanthrachinons dient dessen Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Man kocht daher das Reaktionsprodukt zuerst mit Aceton, dann mit Eisessig und zuletzt mit wenig Nitrobenzol aus, um leichter lösliche Nebenprodukte zu entfernen. Der Rückstand ist das Heptabromanthrachinon.

Heptabromanthrachinon.



Es wird zur Reinigung zweimal aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die bei 400° noch nicht geschmolzen sind.

3·887 mg: 6·722 mg Ag Br.

$C_{14}HO_2Br_7$: Ber. Br 73·57%; gef. Br 73·59%.

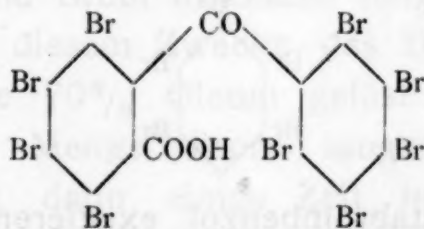
Über die Konstitution können wir uns vorläufig nicht äußern. Die bei der Chlorierung des Anthrachinons mit Antimonpentachlorid gemachten Erfahrungen sprechen dafür, daß ihm die Konstitution eines 1,2,3,5,6,7,8-Heptabromanthrachinons zukommt. Das Isomere ist vielleicht unter den leichter löslichen Nebenprodukten enthalten.

Zu einem andern Resultat kommt man, wenn man mit einem Überschuß von Brom und bei höherer Temperatur arbeitet. In diesem Falle entsteht in der Hauptmenge Perbrombenzoylbenzoesäure und deren Zerfallsprodukte, Tetrabromphtalsäure und Hexabrombenzol.

20 g Anthrachinon werden in 500 g 70% Oleum gelöst, 120 g Brom in der Kälte eingetropft, 4 Stunden in der Kälte stehen gelassen und dann eine Stunde am Wasserbade erwärmt, wobei man durch Anwendung eines Rückflußkühlers dafür Sorge trägt, daß kein Schwefeltrioxyd entweicht. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen und der sich abscheidende, krystallinische Niederschlag filtriert und gewaschen. Hierauf kocht man mit wenig Sodalösung aus, wobei die gebildete Tetrabromphtalsäure in Lösung geht. Sie wird nach dem Ansäuern filtriert und nach dem Trocknen durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid übergeführt. Sie wurde durch ihren Schmelzpunkt (270°) und Mischungsschmelzpunkt mit Tetrabromphtalsäureanhydrid als solche charakterisiert.

Der Rückstand wird abermals mit verdünnter Sodalösung, dann einige Male mit viel Wasser ausgekocht, wobei der größte Teil in Lösung geht und das Hexabrombenzol zurückbleibt. Nach dem Erkalten fällt das schwer lösliche Natriumsalz der Perbrombenzoylbenzoesäure in krystallinischen Schüppchen aus, die nach dem Verreiben mit Salzsäure die freie Säure liefern.

Perbrombenzoylbenzoesäure.



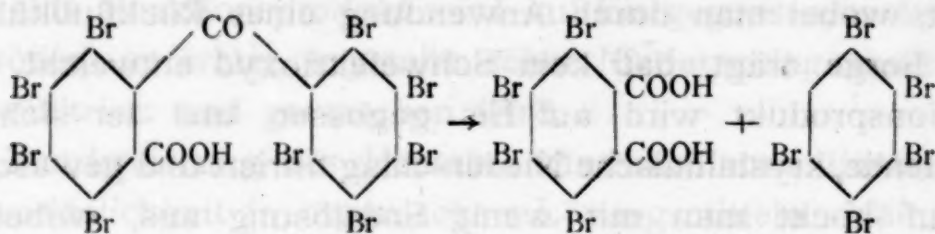
Die aus dem Sodauszuge durch Ansäuern gewonnene Säure wird zur Reinigung zunächst in Aceton gelöst und durch Eisessig gefällt. Dann wird sie aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Farblose, an der Luft verwitternde Nadelchen vom Schmelzpunkt 278° .

4.174 mg: 7.552 mg Ag Br.

$C_{14}HO_3Br_9$: Ber. Br 76.82%; gef. Br 76.99%.

Wie wir in unserer vorigen Arbeit nachgewiesen haben, erleidet die Perchlorbenzoylbenzoesäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure eine Spaltung in Tetrachlor-

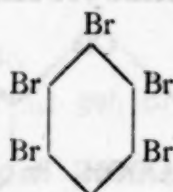
phtalsäure und Pentachlorbenzol. Dieselbe Reaktion tritt unter Bildung der entsprechenden Bromderivate auch bei der Perbrombenzoylbenzoesäure ein.



Ein Teil der Säure wird mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf 200 bis 250° erhitzt. Das Ganze wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen und zur Entfernung der Tetrabromphtalsäure wiederholt mit viel Wasser ausgekocht. Die nach dem Erkalten auskristallisierende Säure wird in bekannter Weise als Tetrabromphtalsäure identifiziert. Es ist wichtig, mit Wasser, nicht mit Sodalösung auszukochen, da sich sonst aus dem entstehenden Schleim das Pentabrombenzol nicht isolieren läßt.

Letzteres wird aus dem Rückstand durch Extraktion mit Chlorbenzol gewonnen, da es mit Wasserdampf zu schwerflüchtig ist.

Pentabrombenzol.



Über das Pentabrombenzol existieren in der Literatur widersprechende Angaben. Kekulé,¹ der es durch Bromierung von Nitrobenzol dargestellt hat, beschreibt es als seiden glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 240°, ebenso Bässmann.² Diehl,³ der es aus Alizarin und Bromjod gewann, als einen gelben Körper vom Schmelzpunkt 260°. Jacobson und Loeb,⁴ die es aus Pentabromanilin erhielten, geben aber

¹ Annalen, 137, 172 (1866).

² Annalen, 191, 208 (1871).

³ Berl. Ber., 11, 191 (1878).

⁴ Berl. Ber., 33, 702 (1900).

den Schmelzpunkt 159 bis 160° an. Alle diese Forscher dürften wohl kein reines Pentabrombenzol in den Händen gehabt haben. Nach unserer Methode dürfte die Substanz wohl am leichtesten und im reinsten Zustand zu gewinnen sein.

Das Rohprodukt wird nach der Extraktion mit Chlorbenzol und Abdestillieren des letzteren im Vakuum sublimiert und aus Eisessig, in dem es ziemlich schwer löslich ist, oder aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 293°.

5·220 mg: 10·338 mg AgBr.

C₆HBr₅: Ber. Br 84·28%; gef. Br 84·56%.

Hexabrombenzol.

Der nach der Entfernung der Perbrombenzoylbenzoesäure zurückbleibende Rückstand wird mit Chlorbenzol extrahiert, letzteres abdestilliert und das Hexabrombenzol im Vakuum sublimiert. Zur Reinigung wird es aus Eisessig, in dem es sehr schwer löslich ist, oder aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 306°. In der Literatur ist er über 315° angegeben.

Zum Vergleich haben wir das Hexabrombenzol aus *p*-Dibrombenzol und Brom in Oleum hergestellt.

Es wird zu diesem Zwecke das Dibrombenzol in der zehnfachen Menge 70% Oleum gelöst und das 1½fache der theoretischen Menge Brom langsam zutropfen gelassen. Man läßt dann einige Zeit in der Kälte stehen, worauf man 2 Stunden am Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Hierauf wird auf Eis gegossen und das gebildete Hexabrombenzol nach dem Absaugen und Trocknen durch Sublimation im Vakuum und Umkrystallisieren aus Chlorbenzol gereinigt. Schmelzpunkt 306°; ein Mischungsschmelzpunkt mit dem aus Anthrachinon erhaltenen Produkte ergab keine Depression.

3·006 mg: 6·105 mg AgBr.

C₆Br₆: Ber. Br 86·95%; gef. Br 86·43%.

Versuche über die Jodierung des Anthrachinons haben wir ebenfalls in Angriff genommen. Arbeitet man in derselben Weise wie bei der Bromierung, so erhält man neben einer geringen Menge einer jodierten Säure ein Gemisch jodierter Anthrachinone, deren vollständige Trennung erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

Wir hoffen, sobald der zurzeit herrschende Jodmangel beseitigt sein wird, über diese Versuche noch weiteres berichten zu können.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Über die Bestandteile tierischer Fette¹

von

J. Klimont und K. Mayer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1914.)

Wir haben bereits gelegentlich der Mitteilung über die Untersuchungsergebnisse beim Pferdefett² darauf aufmerksam gemacht, daß auch das aus Gänsefett isolierte Säuregemisch kein eutektisches Gemisch aus Stearin- und Palmitinsäure, sondern Heptadekylsäure enthält.³ Zur Erkenntnis dieser Tatsache gelangten wir auf folgende Weise:

Aus einem Rohfett (mit den Konstanten: Dichte [15°C.] 0.9302; Verseifungszahl: 192.9; Jodzahl: 63.7; Säurezahl: 0.92, Schmelzpunkt der Fettsäuren 37 bis 39°C.) wurden die festen Anteile von den flüssigen durch wiederholtes Auskrystallisieren aus Aceton und Chloroform getrennt.

Die ersten beiden Mutterlaugen wurden zur Untersuchung des flüssigen Anteils aufbewahrt, die folgenden unberücksichtigt gelassen.

Auf diese Weise wurden nach und nach 5 kg Rohfett verarbeitet.

Die abgenutzten festen Fettanteile wurden zur besseren Entfernung der Mutterlauge mit wenig Aceton gewaschen und hierauf so lange aus demselben Solvens umkrystallisiert, bis die Krystallmasse Merkmale weit fortgeschrittener Rein-

¹ Vgl. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturwiss. Klasse, Bd. CXXI, Abt. II b, 2. Februar 1912; Bd. CXXII, Abt. II b, 2. Juni 1913; Bd. CXXIII, Abt. II b, Mai 1914.

² Ibid., Bd. CXXIII, Abt. II b, Mai 1914.

³ Ibid., Bd. CXVIII, Abt. II b, Februar 1909.

heit aufwies. Dies war etwa nach der achten Krystallisation der Fall.

Sie besaß dann Perlmutterglanz und zeigte einen Schmelzpunkt von 59 bis 60° C. Vorversuche hatten ergeben, daß bei 60·5° C. Konstanz des Schmelzpunktes eintritt. Da dessen Erzielung aber mit zu großen Materialverlusten verbunden gewesen wäre, außerdem aber die fraktionierte Fällung der Fettsäuren ohne solche Verluste einen verläßlichen Schluß auf die Natur der vorhandenen Fettsäuren gestattet, wurde die weitere Untersuchung mit dem sehr erheblich reinen, vorliegenden Material fortgeführt. Diese Substanz wurde mittels alkoholischer Natronlauge verseift, worauf die Fettsäuren aus ihren Salzen durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wurden. Nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser wurde deren Schmelzpunkt zwischen 56 und 58° C. ermittelt. Die Bestimmung der Acidität ergab folgenden Wert:

1·0595 g Substanz neutralisierten 8·1 cm³ KOH vom Titer: 1 cm³ KOH = 0·02762 g KOH.

Molekulargewicht: 265·6, berechnet aus der Säurezahl (211·2).

Das Fettsäuregemenge wurde nunmehr behufs Trennung seiner Komponenten nach der von H. Meyer und R. Beer modifizierten Heintz'schen Methode behandelt.¹

Aus 50 g des Fettsäuregemisches wurde eine bei Zimmertemperatur beständige Acetonlösung hergestellt. Die zur Fällung der Fettsäuren nötige Menge Lithiumacetat (12 g) wurde in 220 cm³ 70prozentigem Alkohol gelöst und mit je 20 cm³ dieser Lösung jede der 11 Fraktionsfällungen vorgenommen. Da in der Mutterlauge der 11. Fraktion noch ein wenig Säure ermittelt wurde, mußte mit 20 cm³ einer alkoholischen Chlorcalciumlösung gefällt werden. Die auf solche Weise gewonnenen Salze wurden mit konzentrierter Salzsäure in der Hitze zerlegt, die abgeschiedenen Fettsäuren durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser gereinigt und nach dem Trocknen zur Schmelzpunktbestimmung gebracht. Das hierbei

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 121 (1912).

gewonnene Resultat wird durch nachstehende Tabelle anschaulich:

Fettsäuren der Fraktion	1.....	56	—58° C.
» » »	2.....	57	—57·5
» » »	3.....	57	—58
» » »	4.....	57·5	—58
» » »	5.....	57·5	—58·5
» » »	6.....	58	—59
» » »	7.....	59·5	—60·5
» » »	8.....	60	—61
» » »	9.....	61	—62° C.
» » »	10.....	62	—62·5
» » »	11.....	61	—62
» » »	12.....	60·5	—63

Die ersten sechs Fraktionen, deren Schmelzpunktintervall nur 3° C. beträgt, wurden vereinigt, filtriert und mittels Aceton und Äther umkrystallisiert. Hierbei wurde bei drei damit vorgenommenen Krystallisationen folgendes Verhalten des Schmelzpunktes beobachtet:

- I. Krystallisation aus Aceton..... 56·5—57·5° C.
- II. » » » 57·5—58° C.
- III. » (aus Äther) 57·5—58° C.

Mithin konnten die gewonnenen, perlmutterartig glänzenden Krystalle, da sie in bezug auf zwei verschiedene Lösungsmittel einen konstanten Schmelzpunkt ergaben, als ein chemisches Individuum betrachtet werden. Die Aciditätsbestimmung dieser Substanz hatte folgendes Ergebnis:

0·8835 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 6·6 cm³ KOH vom Titer: 1 cm³ KOH = 0·02763 g KOH.

Molekulargewicht: 271·8.

Säurezahl: 206·4.

Der durch die Analyse ermittelte Wert stimmt gut mit den für Margarinsäure berechneten Zahlen überein: Molekulargewicht 270; Säurezahl 207·7.

Die letzten sechs Fraktionen, denen gleichfalls ein Schmelzpunktsintervall von 3°C . zukommt, wurden ebenso durch Krystallisation gereinigt. Hier wurde zuerst aus Aceton, dann mittels Alkohols und schließlich mit Äther umkrystallisiert.

Die Schmelzpunktergebnisse waren folgende:

I.	Krystallisation aus Aceton.....	59.5—60° C.
II.	» » Alkohol.....	60 —61
III.	» » Äther.....	60 —61

Die Konstanz des Schmelzpunktes ließ erkennen, daß auch hier ein chemisches Individuum vorliege, weshalb die Substanz zur Analyse herangezogen wurde. Sie hatte folgendes Ergebnis:

0.5270 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 4.1 cm^3 KOH vom Titer: $1\text{ cm}^3\text{ KOH} = 0.02745\text{ g KOH}$.

Molekulargewicht: 262.6.

Säurezahl: 213.6.

Diese Daten nähern sich der Palmitinsäure, deren Säurezahl 218.8 und deren Molekulargewicht 256 beträgt. Trotz der Differenz, welche zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen besteht, muß die Anwesenheit von Palmitinsäure der Hauptsache nach angenommen werden, weil auch der erhaltene Schmelzpunkt von 60 bis 61°C . dem theoretischen von 62.6 nahekommt. Die Verunreinigung ist wahrscheinlich auf Beimengung von Heptadekylsäure, vielleicht auch wenig Stearinsäure zurückzuführen, welche sich von Palmitinsäure nicht absolut trennen lassen. Die gleiche Erfahrung hat H. Meyer gemacht.¹

Behufs Feststellung der Ölsäure im Glyzerid selbst wurden die von den ersten zwei Krystallisationen des Rohfettes aufbewahrten Mutterlaugen vereinigt, mit noch etwas Aceton

¹ Meyer und Eckert, Meyer und Beer, Monatshefte für Chemie, Bd. 1910, p. 991 und Bd. 1912.

versetzt und 3 Stunden hindurch im Schnee stehen gelassen. Es schieden sich reichlich krystallisierte Glyzeride ab, die eine halb feste Konsistenz zeigten. Sie wurden von der Mutterlauge befreit, welche selbst zur weiteren Untersuchung herangezogen wurde.

Vom größten Anteil an Chloroform und Aceton durch Erhitzen auf dem Wasserbad (unter gleichzeitiger Durchleitung von Kohlensäure) befreit, zeigte das Öl eine hellgelbe Farbe und ergab eine Verseifungszahl von 190.87 und eine Jodzahl von 76.86% J. Da schon für ein Glyzerid einfach ungesättigter Säuren die Jodzahl höher ausfallen müßte (Triolein = 86.2% J), so waren im Öl zweifellos noch Glyzeride fester, gesättigter Fettsäuren vorhanden. Ihre vollständige Entfernung wäre sehr umständlich, wenn überhaupt möglich, gewesen; um nun einen Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Ölsäure als Glyzerid zu gewinnen, wurde, wie beim Pferdefett, der Weg über die stereoisomeren festen Produkte genommen. Das flüssige Produkt wurde in gleicher Weise, wie beim Pferdefett beschrieben, mit konzentrierter Salpetersäure und Kupfer in der Kälte behandelt. Es mußte auch hier der Reaktionsvorgang an mehreren Tagen wiederholt werden, bis sich schließlich ein festes weißes Produkt neben einer geringeren Menge einer öligen Flüssigkeit abschied, die wahrscheinlich aus Glyzeriden mehrfach ungesättigter Fettsäuren bestand. Diese Annahme wurde späterhin durch die Untersuchung des Öles bestätigt. Nach Entfernung des gebildeten Kupfernitrates und nach mehrmaligem Waschen mit heißem Wasser wurden die zurückgebliebenen Glyzeride behufs Entfernung der noch flüssigen Anteile aus Aceton umkrystallisiert. Es trat erst Schichtenbildung auf, die aber in dem Maße, als die festen Glyzeride ausfielen, beim Durchmischen verschwand. Nach dreimaligem Umkrystallisieren wurde eine Krystallmasse erhalten, deren Schmelzpunkt bei 40 bis 40.5° C. lag. Die Jodzahlbestimmung an diesem Produkte ergab folgenden Wert:

0.3940 g Substanz addierten 0.20599 g Jod,
Jodzahl: 52.24% J.

Mit Rücksicht auf die Einheitlichkeit des vorbezeichneten Schmelzpunktes ist an der Anwesenheit von Ölsäure als Glyzerid nicht zu zweifeln.

Wie bereits erwähnt, ließen die bei der Elaidinierung aufgetretenen flüssigen Anteile vermuten, daß im Gänsefett sich auch Glyzeride einer Säure vorfinden, die einen ungesättigteren Charakter als die Ölsäure besitzt. Es wurde daher die Umwandlung in Bromstearinsäure nach Farnsteiner durchgeführt, indem aus dem von festen Glyzeriden befreiten Öl nach dessen Verseifen mit alkoholischer Natronlauge die Fettsäuren ausgeschieden, in Petroläther gelöst und mit einer Auflösung von Brom in Petroläther versetzt wurden. In der Kälte schied sich das unlösliche Bromprodukt aus. Es dürfte somit auch Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ vorhanden sein.

Bezüglich der höchstschmelzenden Verbindung, welche im Gänsefett vorkommt, kann eine absolute Entscheidung schwer getroffen werden. Die aus den festen Fettanteilen mit Äther unter erheblichen Verlusten wiederholt auskrystallisierten Fraktionen ließen schließlich einen konstanten Schmelzpunkt von $60.5^{\circ}C$. erzielen.

Bei deren Analyse ergab sich die Wahl verschiedener isomerer gemischter Glyzeride:

I. 1.2950 g Substanz erforderten 9.6 cm^3 KOH (Titer $1\text{ cm}^3 = 0.02762\text{ g}$ KOH).

II. 1.3445 g Substanz erforderten 9.95 cm^3 KOH (Titer $1\text{ cm}^3 = 0.02762\text{ g}$ KOH).

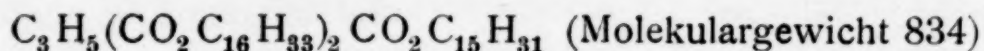
I. Molekulargewicht: 822.17 , berechnet aus der Verseifungszahl: 204.7 .

II. Molekulargewicht: 823.44 , berechnet aus der Verseifungszahl: 204.4 .

Mit Rücksicht auf die Anwesenheit von Margarinsäure und darauf, daß Stearinsäure in dem isolierten Fettsäuregemisch nicht erheblich nachgewiesen werden konnte, kann diese Verbindung der Hauptsache nach nicht Dipalmitinstearinsäureglyzerid¹ sein. Vielmehr muß mit großer Wahrschein-

¹ Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXVIII, Ábt. II b, Februar 1909.

lichkeit auf Dipalmitomargarin $C_3H_5(CO_2C_{15}H_{31})_2CO_2C_{16}H_{33}$ (berechnetes Molekulargewicht 821·01) geschlossen werden; es ist aber auch ein Dimargaropalmitin



nicht ausgeschlossen.

Die Erfahrung auf diesem Gebiet lehrt, daß die genaue Definition der in natürlichen Fetten vorkommenden gemischten Glyzeride nur mit Vorsicht und größerer Wahrscheinlichkeit gegeben werden kann, insbesondere dort, wo das natürliche Fett aus mehreren Glyzeriden von ähnlicher physikalischer und chemischer Beschaffenheit besteht.

Analoge Verhältnisse dürften beim Entenfett obwalten, welche demnächst festgestellt werden sollen.

Notiz über die Löslichkeit des Palladiums in Selensäure und über Palladoselenat

von

k. k. Ingenieur **Karl Hradecky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Februar 1915.)

Der Entdecker der Selensäure, E. Mitscherlich, stellte in seiner 1827 veröffentlichten Abhandlung¹ über dieselbe bereits fest, daß Selensäure außer einigen unedlen Metallen auch Gold auflöse; nähere Angaben hierüber wurden 1902 von V. Lenher² gemacht, welcher auch das Auriselenat, $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$, darstellte und beschrieb.

Von Edelmetallselenaten wird außer dem eben erwähnten Auriselenat in der Literatur nur noch das neutrale Silberselenat, Ag_2SeO_4 , angeführt, welches gleichfalls zuerst von E. Mitscherlich erhalten wurde.³

Das Verhalten des Palladiums zu Selensäure ist bis heute ununtersucht geblieben; es sind nur Verbindungen des Palladiums mit Selen bekannt geworden, nämlich das Palladiumselenür PdSe und eine zweite Verbindung von der Formel Pd_4Se .⁴

Daß das Palladium sich in Selensäure lösen würde, war nach dem allgemeinen Verhalten desselben zu Säuren als wahrscheinlich anzunehmen, da es außer in Königswasser

¹ Poggendorff's Annalen, 9. Bd., 1827, p. 630.

² The Journal of the American Chemical Society, Bd. 24, 1902, p. 354; Bd. 26, 1904, p. 550.

³ Poggendorff's Annalen, 12. Bd., 1828, p. 137.

⁴ Fr. Rössler, -Synthese einiger Erzminerale etc. Dissertation, Berlin, 1895, p. 37.

auch in konzentrierter Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure¹ und Jodwasserstoffsäure löslich ist; außerdem ist es in einem Gemisch von Chlorkalium oder -natrium und Chromsäureanhydrid² und im Salzsäure-Sauerstoffgemisch³ löslich.

In der Tat bestätigten diesbezügliche Versuche die Annahme, daß Palladium in Selensäure löslich sei; die chemische Analyse ergab hierbei die Bildung eines Selenates von der Formel PdSeO_4 (Palladoselenat).

Die Löslichkeit des Palladiums in Selensäure steht auch in Übereinstimmung mit der Stellung desselben in der Spannungsreihe,⁴ in welcher es sich zwischen in Selensäure leicht löslichen Metallen (Silber und Gold) befindet; hier, wie auch bei der Stellung des Palladiums im periodischen System der Elemente, besonders in der Anordnung nach Mendelejew,⁵ ist die unmittelbare Stellung des Palladiums neben dem Silber bemerkenswert, dem das Palladium in vielen chemischen und physikalischen Eigenschaften bekanntlich sehr nahe steht und welches, wie bereits erwähnt, in Selensäure leicht löslich ist. In bezug auf Wertigkeit und daher Zusammensetzung von chemischen Verbindungen ist das Palladium dem Platin und den übrigen Mitgliedern der Gruppe der Platinmetalle ähnlich, wogegen das Verhalten desselben zu Säuren (Salzsäure ausgenommen) und das seiner Salze zu Reduktionsmitteln (Ameisensäure, Eisenoxydulsulfat, Eisen, Zink, Hydrazinsulfat, Acetylen etc.) und einer Anzahl von Reagenzien, wie Jodkalium, Kaliumchromat,⁶ Wasserstoffsuperoxyd,⁷ Ammoniak,

¹ In konzentrierter Schwefel- und Salzsäure ist das Palladium nur in fein verteiltem Zustande in der Hitze löslich, leicht dagegen besonders in rauchender Salpetersäure.

² R. Amberg, Zeitschrift für Elektrochemie, 10. Jahrg., 1904, p. 387, Fußnote 2.

³ C. Matignon, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Paris, Bd. 137, 1903, p. 1051.

⁴ Vgl. u. a. F. B. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie, 2. Aufl., 1903, p. 196; W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl., 1909, p. 517.

⁵ W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., I. Bd., 1910, p. 134.

⁶ M. Frenkel, Zeitschrift für anorganische Chemie, 1. Bd., 1892, p. 231.

⁷ L. Wöhler und J. König, ebendasselbst, 46. Bd., 1905, p. 334, 344.

Cyankalium¹ u. a., durch die Ähnlichkeit zum Verhalten des Silbers, beziehungsweise dessen Salzen, auf die nahe Verwandtschaft des Palladiums zum Silber hinweisen. Letztere wird weiter auch durch die nur wenig voneinander abweichenden bezüglich Zahlenwerte für die Atomgewichte, spezifischen Gewichte, spezifischen Wärmen etc., durch die ähnliche Farbe, Dehnbarkeit usw. angezeigt.

Zu den Versuchen wurde chemisch reine, zirka 67prozentige Selensäure vom spezifischen Gewicht 2.00 (Marke »Kahlbaum«) und chemisch reines Palladium von der Firma W. C. Heraeus in Hanau verwendet; letzteres wurde noch speziell auf Beimengungen untersucht, wobei sich die vollständige Reinheit des Metalles ergab.

Die Auflösung des Palladiums in Selensäure beginnt, wenn es in fein verteiltem Zustande, als Schwamm oder Pulver, vorliegt,² schon bei gewöhnlicher Temperatur; die farblose wasserhelle Säure färbt sich nach kurzer Zeit, 5 bis 10 Minuten, ohne Erwärmen, deutlich gelb.

Durch Erhitzen wird die Lösung bedeutend beschleunigt, die Selensäure konzentriert sich dabei; die Flüssigkeit wird bald gelbrot bis rotbraun, nach einiger Zeit fast undurchsichtig dunkelbraunrot. Gleichzeitig entweichen dichte weiße Dämpfe von Selendioxyd, bei höherer Temperatur auch teilweise von der Zersetzung der Selensäure durch die Erhitzung allein herrührend, welche zwischen zirka 280 und 300° C. in Selendioxyd und Sauerstoff zerfällt. Eventuelles Erneuern der Säure befördert die Auflösung. Die qualitative Prüfung der Lösung ergibt die Bildung von selensaurem Palladium.

Nach mehrfachen längeren Bemühungen wurde das Salz auch in kleinen, dunkelbraunroten, hygroskopischen Krystallen

¹ M. Frenkel, l. c., p. 222.

² Will man Palladium in Blech- oder Drahtform auflösen, so empfiehlt es sich, es zuerst äußerst fein auszuwalzen, bis zur Grenze der Leistungsfähigkeit der Walzenpresse, oder es so dünn wie möglich zu hämmern; durch schwaches Ausglühen, am einfachsten auf Holzkohle, entfernt man hierauf die durch die eventuelle Verwendung einer Walzenpresse am Metall haftende Fettschicht (vom Schmieröl herrührend), welche den Angriff der Säure verzögern würde, und zerschneidet die Lamelle in ganz kleine Stückchen.

beim Abkühlen einer Lösung erhalten, welche durch Auflösen einer größeren Menge Palladium in einem Gemisch von Selen-säure und Salpetersäure hergestellt und durch Erhitzen möglichst konzentriert worden war. Unter der Lupe ließen sich Prismen von rhombischem Habitus erkennen.

Durch direktes Eindampfen einer Lösung von Palladium in Selensäure gelingt es nicht, das Salz in fester Form rein, ohne Beimengung von Selensäure oder seleniger Säure, zu erhalten.

Im Gegensatze zu den Selenaten des Goldes und des Silbers, von welchen bekanntlich das erstere in Wasser ganz unlöslich, das letztere schwer löslich ist,¹ ist das Palladoselenat in Wasser leicht löslich; weiter löst es sich auch in Salpetersäure, Schwefelsäure und Selensäure. Durch konzentrierte Salzsäure wird unter starker Chlorentwicklung Palladiumchlorür und selenige Säure gebildet.²

Das Palladoselenat ist ferner in Ammoniak löslich und unlöslich in Alkalilaugen, Alkohol und Äther. Es zeigt Neigung zur Doppelsalzbildung und es wurden bei diesbezüglichen Versuchen Doppelsalze mit Ammoniumsulfat und Ammoniumselenat in kleinen Krystallen durch langsames Abkühlenlassen erwärmter Mischungen der betreffenden konzentrierten Salzlösungen erhalten; in den wässerigen Lösungen der Salze ließen sich die einzelnen Komponenten nachweisen und charakterisieren.

Das Palladoselenat besitzt das spezifische Gewicht von 6.5; bei Luftzutritt erhitzt, erweicht es bei Rotglut und beginnt dann bald sich zu zersetzen; andauernd stark am Gebläse erhitzt, hinterläßt es zuletzt metallisches Palladium,³

¹ Die Unlöslichkeit, beziehungsweise Schwerlöslichkeit dieser beiden Salze in Wasser bietet ein einfaches Mittel, dieselben in festem Zustande zu isolieren; es genügt das Verdünnen der betreffenden selensauren Lösungen mit Wasser, um die Selenate auszuscheiden.

² Beim Vermischen von konzentrierter Selensäure und konzentrierter Salzsäure tritt sogleich unter Gelbfärbung des Gemisches Chlorentwicklung auf, wodurch dasselbe vielfach ähnlich wie Königswasser wirkt.

³ Analog dem Auriselenat, welches beim Glühen ebenfalls metallisches Gold hinterläßt.

beziehungsweise das Gemenge von Palladium und Palladiumoxydul,¹ welches durch Glühen des Metalles an der Luft entsteht und durch Überleiten von Wasserstoff leicht zu metallischem Palladium reduziert wird.

In der verdünnten wässerigen Lösung des Salzes lassen sich Palladiumoxydul wie Selensäure leicht durch die bezüglichen Reaktionen² nachweisen, so das Palladiumoxydul durch Quecksilbercyanid, Jodkalium, Ammoniak und Salzsäure (Bildung von Palladosaminchlorid) etc., und die Selensäure mit Chlorbarium (Chlorentwicklung beim Erhitzen des gebildeten Niederschlages mit Salzsäure) oder nach längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure die entstandene selenige Säure durch Schwefeldioxyd, Kupfersulfat, Chlorbarium, Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff etc. (nach vorheriger Ausfällung des Palladiums, welches einige Reaktionen stören würde).

Die Analyse der gewaschenen und getrockneten Krystalle wurde in folgender Weise durchgeführt:

a) Die Bestimmung des Palladiums wurde mit Quecksilbercyanid³ ausgeführt, nachdem die Selensäure durch vorsichtiges langsames Glühen möglichst zerstört worden war; der Rückstand wurde wiederholt mit Königswasser aufgenommen und eingedampft. Zuletzt wurde derselbe unter Vermeidung eines Überschusses an Säure mit einigen Tropfen Salzsäure und Salpetersäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt, die Lösung mit Natriumcarbonat fast neutralisiert und das Palladium mit Quecksilbercyanid gefällt, filtriert, ausgewaschen, getrocknet, in einen Rose'schen Tiegel gebracht, verascht, vorsichtig, zuletzt im Wasserstoffstrome, geglüht und gewogen.

1. 0·4891 g Substanz gaben 0·2046 g Palladium oder 41·83% Palladium;
2. 0·4112 g Substanz gaben 0·1738 g Palladium oder 42·26% Palladium.

b) Zur Bestimmung der Selensäure wurde vorerst das Palladium durch Schwefelwasserstoff aus der stark verdünnten Lösung des Salzes ausgefällt, abfiltriert und im Filtrat der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt. Dann wurde die Selensäure durch längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu seleniger Säure reduziert und hierauf das Selen durch Schwefel-

¹ L. Wöhler und J. König, l. c., p. 333.

² F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, I. Bd., 7. Aufl., 1911, p. 493, 494 und 486.

³ F. P. Treadwell, l. c., II. Bd., 5. Aufl., 1911, p. 228; C. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., I. Bd., p. 348.

dioxydgas¹ gefällt, auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Wasser und Weingeist gewaschen, bei 105° C. getrocknet und gewogen.²

1. 0·6704 g Substanz gaben 0·2083 g Selen oder 31·07% Selen;
2. 0·4237 g Substanz gaben 0·1361 g Selen oder 32·12% Selen.

Für die Formel PdSeO_4 berechnen sich: 42·65% Palladium und 31·72% (genau 31·718%) Selen ($\text{Pd} = 106·5$, $\text{Se} = 79·2$ und $\text{O} = 16$).

Die durch die angeführten Versuche festgestellte Löslichkeit des Palladiums in Selensäure sowie die bisher wenig beachtete Löslichkeit des Goldes und des Silbers in derselben Säure können, wenn es gelingen sollte, letztere in großen Mengen billig herzustellen, für die Analyse der Edelmetalllegierungen noch von Wichtigkeit werden.

Die aus den Metallen Gold, Silber und Palladium bestehenden Legierungen lösen sich, wie auch durch direkte Versuche festgestellt wurde, in Selensäure vollständig auf, also Gold-Silberlegierungen, Gold-Palladiumlegierungen oder Palladium-Silberlegierungen oder endlich Gold-Silber-Palladiumlegierungen; auch ein eventueller Gehalt an unedlen Metallen, wie Kupfer, Zink etc., beeinträchtigt die Löslichkeit nicht.

Von diesen Legierungen sind die aus Gold und Palladium bestehenden auch leicht in Königswasser löslich und die Palladium-Silberlegierungen sind die einzigen, nur aus Edelmetallen bestehenden Legierungen, welche in Salpetersäure (bei hohem Palladiumgehalt in rauchender Salpetersäure) vollständig löslich sind; für alle Gold-Silber- und Palladium-Gold-Silberlegierungen jedoch fehlte bisher ein Lösungsmittel.

Versucht man die zuletzt erwähnten Legierungen durch Königswasser zu zersetzen, so gelingt dies nur dann, wenn der Silbergehalt der betreffenden Legierung ein niedriger ist, nicht mehr als zirka 15% beträgt;³ ist der Silbergehalt

¹ Aus Natriumbisulfit und Schwefelsäure bereitet.

² F. P. Treadwell, I. c., II. Bd., 5. Aufl., p. 231, 232; C. R. Fresenius, I. c., 6. Aufl., II. Bd., p. 386.

³ A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, I. Bd., 1901, p. 239 ff.

erheblich größer, so ist die vollständige Zersetzung unmöglich, weil das sich in großer Menge ausscheidende Chlorsilber die Legierung bald umhüllt und die weitere Einwirkung des Königswassers verhindert.

In solchen Fällen mußte man bisher, wenn eine vollständige Analyse¹ ausgeführt werden sollte und der Silbergehalt der Legierung mehr als 15% betrug, letzteren durch Kochen mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure prozentuell so weit erniedrigen, daß die zurückbleibende Legierung durch Königswasser zersetzbar wurde. Dadurch erhielt man zwei getrennt zu verarbeitende Lösungen, wobei auch ein Teil des Silbers als Chlorsilber ausgeschieden vorlag, welche Verhältnisse derartige Analysen umständlich und langwierig gestalteten.

Durch Anwendung von Selensäure ist es jedoch möglich, diese sonst auf nassem Wege unlöslichen Legierungen glatt und vollständig in Lösung zu bringen; von diesen sind die aus Gold und Silber (meistens mit einem Kupferzusatz) bestehenden besonders für die Schmuck- und Edelmetallindustrie sehr wichtig und viel verbreitet, während aus Palladium, Gold und Silber (häufig ebenfalls Kupfer) bestehende Legierungen in der Zahntechnik und bei der Uhrenfabrikation verwendet werden.

Enthält eine derartige Legierung Platin in nicht zu großer Menge, so bleibt dieses bei der Auflösung derselben in Selensäure ungelöst² zurück und kann dadurch von den übrigen Metallen getrennt werden.

Die Selensäure könnte mit großem Vorteil zum Lösen von Edelmetallegierungen der verschiedensten Art benützt und die erhaltenen Lösungen könnten auf mehrfache Weise zur Analyse derselben verwendet werden, z. B. eventuell auch auf elektroanalytischem Wege; gegenwärtig schließt jedoch der

¹ Handelt es sich nur um die Bestimmung der Edelmetalle und wird auf die Ermittlung der unedlen Metalle verzichtet, so sind bekanntlich noch einige andere meistens kürzer durchzuführende Methoden anwendbar.

² Wie E. Mitscherlich (l. c., 9. Bd., p. 630) bereits 1827 feststellte, wird Platin von Selensäure nicht aufgelöst.

Preis der Selensäure (10 g 67prozentige Selensäure kosten K 6.70) eine allgemeine Verwendung in der Analyse aus.

Erwähnenswert wäre noch das Verhalten der Platinsilberlegierungen zu Selensäure, über welches bisher ebenfalls keine Angaben vorliegen.

Es war nicht ohne Interesse, festzustellen, ob die Selensäure sich diesen Legierungen gegenüber so verhalten würde wie die ihr in vielen physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnliche Schwefelsäure oder ob sie auf die Legierungen in durchaus verschiedener Weise einwirken würde, wie z. B. auf Gold, welches von Selensäure glatt gelöst, von Schwefelsäure jedoch nicht angegriffen wird. Es war auch nicht ganz ausgeschlossen, daß die Selensäure, obwohl sie Platin selbst nicht auflöst, vielleicht auf Platinsilberlegierungen in analoger Weise lösend einwirken würde, wie dies die Salpetersäure tut, welche Platin allein ebenfalls nicht auflöst, bei Platinsilberlegierungen aber stets einen Teil des Platins, bei Gegenwart von Gold auch die gesamte Menge desselben, zugleich mit Silber in Lösung bringt.¹

¹ Nach Angaben in älteren wie auch neueren und neuesten Werken sollen Platinsilberlegierungen in Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) vollständig löslich sein; um diese angebliche Löslichkeit des mit Silber legierten Platins in Salpetersäure hat sich bereits eine kleine Literatur gebildet, ohne dieselbe bis heute nach allen Richtungen befriedigend und erschöpfend aufzuklären (vgl. außer den bei J. F. Thompson und E. H. Miller, *The Journal of the American Chemical Society*, Bd. 28, 1906, p. 1115 ff., angeführten Abhandlungen noch: H. How, *The Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, 7. Jahrg., 1854, p. 48; A. D. v. Riemsdijk, *Chemiker-Zeitung*, Cöthen, IX. Jahrg., 1885, Repertorium, p. 1854; H. Rössler, ebendasselbst, 24. Jahrg., 1900, p. 733; E. Pfiwoznik, *Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen*, 43. Jahrg., 1895, p. 272; L. Schneider und F. Kietreiber, *Die Prüfung platinhaltiger Gold- und Silberlegierungen*, Wien, 1903, p. 7.)

In der Tat sind jedoch Platinsilberlegierungen, wie verschiedentlich gezeigt und bewiesen wurde, in Salpetersäure nicht löslich, sondern durch diese nur zersetzbar, indem ein übrigens je nach den verschiedenen Verhältnissen sehr variabler Teil des Platins mit Silber zugleich in Lösung geht, ein Teil des Platins sich jedoch immer als unlösliches, auch Silber enthaltendes Pulver ausscheidet.

Bei Gegenwart von Gold, also in Platin-Gold-Silberlegierungen, wird die Löslichkeit des mit Silber legierten Platins in Salpetersäure so sehr gesteigert, daß unter gewissen günstigen Mengenverhältnissen (L. Schneider und

Versuche hierüber ergaben, daß die Selensäure Platinsilberlegierungen (auch solche mit hohen Silbergehalten) nicht auflöst, sondern nur das Silber aus diesen je nach Dauer und Intensität der Erhitzung mehr oder weniger vollständig herauslöst, wobei dieselben zerfallen und das Platin ungelöst zurücklassen. Die Selensäure verhält sich also hier ganz so wie die konzentrierte Schwefelsäure, welche seit langer Zeit fast ausschließlich zur Bestimmung des Platingehaltes dieser Legierungen nach demselben Prinzip verwendet wird.

F. Kietreiber, l. c., p. 8) das Platin beim Kochen der Legierung mit Salpetersäure vollständig in Lösung geht, welcher Umstand bei der dokimastischen Platin-Gold-Silberprobe von großer Wichtigkeit ist.

Franz v. Henrichs.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesuniversität Halle in Gm.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Januar 1911.)

Vor einiger Zeit¹ habe ich über den Einfluß berichtet, den Art und Stellung von Substituenten auf die Hydrolyse der Carboxylgruppe in substituierten Oxybenzoesäuren haben. Zweck der vorliegenden Arbeit war es festzustellen, welchen Einfluß das Lösungsmittel, das Lösungswasser, gewisse Zusätze zu demselben auf die Kohlendioxydabspaltung aus Oxybenzoesäuren ausüben.

Als Säure wählte ich die 2-Hydroxycyclohexylsäure (2,4-Dioxybenzoesäure [1]), da diese schon beim Kochen mit Wasser reichlich zersetzt wird, wodurch das Arbeiten wesentlich vereinfacht wird.

Die Arbeitsweise war die gleiche, wie sie bereits in früheren Mitteilungen beschrieben wurde; es wurde eine gewogene Menge der Säure mit 20 ccm Lösungsmittel (eventuell neben pyrogenen Zusätzen) eine Stunde am Rückflußkühler unter gleichzeitigem Durchleiten kohlendioxydfreier Luft gekocht, wobei das entstehende Gas nach dem Trocknen durch pyrogene Natriunkohlensäure geleitet wurde.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 203 Nr. 208.

Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Dioxybenzoesäuren

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1915.)

Vor einiger Zeit¹ habe ich über den Einfluß berichtet, den Art und Stellung von Substituenten auf die Haftfestigkeit der Carboxylgruppe in substituierten Oxybenzoesäuren haben. Zweck der vorliegenden Arbeit war es, festzustellen, welchen Einfluß das Lösungsmittel, beziehungsweise gewisse Zusätze zu demselben auf die Kohlendioxydabspaltung aus Oxybenzoesäuren ausüben.

Als Säure wählte ich die β -Resorcylsäure (2,4-Dioxybenzoesäure [1]), da diese schon beim Kochen mit Wasser reichlich zersetzt wird, wodurch das Arbeiten wesentlich vereinfacht wird.

Die Arbeitsweise war die gleiche, wie sie bereits in früheren Mitteilungen beschrieben wurde; es wurde eine gewogene Menge der Säure mit 50 cm^3 Lösungsmittel (eventuell nebst gewogenen Zusätzen) eine Stunde am Rückflußkühler unter gleichzeitigem Durchleiten kohlendioxydfreier Luft gekocht, wobei das entweichende Gas nach dem Trocknen durch gewogene Natronkalkrohre geleitet wurde.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 365 bis 388.

Wie zu erwarten, ergab sich dabei zunächst ein Einfluß der Temperatur, indem bei steigender Temperatur die abgespaltene Menge Kohlendioxyd sich vergrößert. Es zeigte sich aber auch, daß dieser Einfluß der Temperatur wesentlich geringer ist, als der des Lösungsmittels. Schon gelegentlich einer früheren Mitteilung¹ hatte ich erwähnt, daß Phenol und Anilin sehr verschieden stark zersetzend auf Gentisinsäure (2,5-Dioxybenzoesäure [1]) einwirken, trotzdem beide Lösungsmittel gleichen Siedepunkt haben. Ich konnte nun weiters feststellen, daß Zusätze von Salzen zu Wasser trotz nur unbedeutender Erhöhung des Siedepunkts unter Umständen ungemein großen Einfluß auf die Abspaltung des Kohlendioxydes ausüben können.

Nicht alle Salze erwiesen sich in dieser Hinsicht gleich. Chloride wirken beispielsweise stärker als Sulfate; beim gleichen Salze wächst die Wirkung annähernd proportional mit dem Salzgehalt, wenn die Salzmengen innerhalb nicht allzu weiter Grenzen sind.

Noch stärker als neutrale Salze fördern Säuren die Kohlendioxydabspaltung, und zwar um so mehr, je stärker elektrolytisch dissoziiert die Säuren sind (Salzsäure wirkte unter den untersuchten Säuren am stärksten, Phosphorsäure am schwächsten).

Andrerseits wirken Basen der Zersetzung sehr entgegen, so daß Salze der Alkalimetalle, wie bereits bekannt ist, beim Kochen mit Wasser unverändert bleiben. Wie ich fand, macht nur das Ammoniumsalz eine Ausnahme, was übrigens bei der Zersetzlichkeit wässriger Lösungen von Ammoniumsalzen bei höherer Temperatur nicht besonders auffallend ist.

Als Ursache der zersetzungsfördernden Kraft der Säuren möchte ich annehmen, daß diese Stoffe der Bildung von β -Resorcylsäureionen entgegenwirken und daß es die undissoziierte Säure ist, die ausschließlich zur Kohlendioxydabspaltung befähigt ist. Ich hatte ursprünglich vermutet, daß auch die Ursache für das verschiedene Verhalten der Lösungen in Anilin und Phenol mit der elektrolytischen Dissociation

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 388.

zusammenhänge. Versuche, die Herr Alois Zinke, dem ich auch an dieser Stelle dafür bestens danke, im physikalisch-chemischen Laboratorium von Prof. Dr. Kremann angestellt hatte, ergaben aber für Anilinlösungen eine höhere Leitfähigkeit als für die Lösungen in Phenol.¹ Ich möchte mich daher der Ansicht Harry Shipley Fry's² anschließen, der die Bildung von Additionsprodukten dem Zerfall des Moleküls vorangehen läßt. Fry bringt die Erscheinung in Zusammenhang mit seiner Theorie der elektrischen Auffassung positiver und negativer Valenzen. Ich möchte von dieser Auffassung absehen und einfach die Erscheinung dadurch erklären, daß die Anlagerung des Anilins an einer solchen Stelle des Benzolkernes erfolgt, daß dadurch die bindende Kraft dem Carboxyl gegenüber wesentlich geschwächt wird, während Phenol entweder kein Additionsprodukt bildet oder an einer Stelle eintritt, welche die Haftfestigkeit des Carboxyls weniger verringert. Was die Wirkung der Neutralsalze anbelangt, so ist ein lyotroper Charakter unverkennbar, da erstens nur größere Mengen und zweitens Chloride stärker als Sulfate wirken.

Auffallend ist ferner die Wirkung der Oxysäuren: Salicylsäure, *m*- und *p*-Oxybenzoesäure. In allen diesen Fällen zeigt sich eine geringe Verminderung der Zersetzung, die vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil des abgespaltenen Kohlendioxyds mit diesen Säuren in Reaktion tritt und sich unter Bildung von etwas Dicarbonsäure ein neuer Gleichgewichtszustand herstellt.

Andere Zusätze, wie zwei- und dreiwertige Phenole und Glyzerin zeigten keinen nennenswerten Einfluß auf die Abspaltung der Carboxylgruppe, hingegen scheint Borsäure etwas zersetzungshemmend zu wirken.

Die Versuchsergebnisse finden sich in umstehender Tabelle zusammengestellt.

¹ Wegen des ungemein hohen Widerstandes konnten genaue Werte nicht erhalten werden, weshalb die Angabe von Zahlen unterbleibt.

² Journ. Americ. Chem. Soc., 36, p. 248 bis 262 (Interpretations of some stereochemical problems in terms of the electronic conception of positive and negative valences).

Menge an (wasserfreier) β -Resorcylsäure	Lösungsmittel ($50\text{ cm}^3 +$ +eventuellen Zusätzen) [Dauer des Kochens eine Stunde])	Abgespaltene Menge CO_2	Menge der zersetzten β -Resorcylsäure in Prozenten
1·3187 g	Wasser	0·1677 g	45
1·3885	$\frac{1}{10}$ n-Salzsäure	0·1916	48
1·3178	$\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure	0·1657	44
1·2753	$\frac{1}{10}$ n-Phosphorsäure	0·1661	46
1·3048	n-Salzsäure	0·3229	84
1·2810	n-Schwefelsäure	0·2605	73
1·3542	n-Phosphorsäure	0·2226	58
1·3882	n-Oxalsäure	0·2217	56
1·3974	Wasser+10 g NaCl	0·3197	80
1·2694	Wasser+3 g NaCl	0·2177	60
1·2346	Wasser+3 g K_2SO_4	0·1735	49
1·1961	Wasser+3 g H_3BO_3	0·1264	37
1·3571	Wasser+4 g Pyrogallol	0·1856	48
1·2547	Wasser+4 g Brenzkatechin	0·1568	44
1·2989	Wasser+4 g Resorcin	0·1688	45
1·2458	Wasser+4 g Hydrochinon	0·1583	44
1·3648	Wasser+4 g Salicylsäure	0·1611	41
1·2704	$\text{H}_2\text{O} + 4\text{ g m-Oxybenzoesäure}$	0·1457	40
1·2312	$\text{H}_2\text{O} + 4\text{ g p-Oxybenzoesäure}$	0·1293	37
1·3630	25 cm^3 Wasser+25 g Glyzerin	0·1712	44
1·3560	50 cm^3 Phenol	0·2736	71

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

LXXIV.

Über Adsorbierung und Fällung der Radioelemente

von

Fritz Paneth.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1914.)

1. Bei der Erforschung der chemischen Natur der Radioelemente, die zunächst nur durch die Art ihrer Strahlung und Größe ihrer Zerfallskonstanten charakterisiert waren, wurde meist in der Weise vorgegangen, daß in der aktiven Lösung verschiedene bekannte Elemente gefällt wurden; fiel das betreffende Radioelement mit dem Niederschlag aus, so betrachtete man das als einen Beweis dafür, daß das Radioelement und das gefällte Element ähnliche chemische Eigenschaften besäßen. Ein solcher Schluß ist gerechtfertigt, wenn beide Elemente annähernd in gleicher Menge vorhanden sind, begegnet aber den schwerstwiegenden Bedenken, wenn die Konzentration des einen Stoffes — wie es bei den Radioelementen oft der Fall ist — um mehrere Zehnerpotenzen hinter der des anderen zurückbleibt. Es fehlte nicht an Stimmen, welche diese Einwände geltend machten, aber skeptische Äußerungen, wie z. B. die von Godlewski,¹ daß wir über die chemischen Eigenschaften der kurzlebigen Radioelemente nicht das geringste aussagen könnten, fanden,

¹ T. Godlewski, Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik, 3, 134 f. (1906).

so begründet sie waren, wenig Berücksichtigung und der Erfolg gab tatsächlich denen, welche sich durch theoretische Bedenken nicht abschrecken ließen, recht. Dies können wir heute, wo uns die chemischen Eigenschaften aller Radioelemente — namentlich durch die Aufdeckung ihrer Beziehungen zum periodischen System — mit Sicherheit bekannt sind, als erwiesen betrachten.

Hierdurch entsteht aber das neue Problem, wie es denn kommt, daß die Radioelemente in so extremen Verdünnungen ein so wohl definiertes chemisches Verhalten zeigen¹ oder, schärfer formuliert, wie es möglich ist, daß ein Element von einem Reagens ausgefällt wird, bevor die Ionenkonzentration das Löslichkeitsprodukt erreicht hat.²

2. Es war von verschiedenen Seiten die Befürchtung ausgesprochen worden,³ daß bei den geringen Konzentrationen die chemischen Beziehungen noch besonders durch Adsorptionerscheinungen verwirrt werden müßten. Doch ließen einzelne Literaturangaben das Bestehen einer Gesetzmäßigkeit gerade in den Adsorptionsvorgängen vermuten⁴ und von diesem Gedanken ausgehend, haben K. Horovitz und der Autor⁵ die Adsorbierung verschiedener Radioelemente durch eine größere Zahl schwer löslicher Salze und Oxyde untersucht. Sie fanden dabei die Regel, daß jene Radioelemente gut adsorbiert werden, deren analoge Verbindung in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist; unter analoger Verbindung ist hierbei die Verbindung des Radioelements mit dem elektronegativen Bestandteil des Adsorbens verstanden. Zur Erläuterung seien ein paar Zahlenangaben aus der Arbeit zitiert.

¹ F. Soddy, *The Chemistry of the Radio-Elements*, London (1911), p. 26.

² K. Fajans und P. Beer, *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, 46, 3494 (1913). — F. Paneth, *Kolloid-Zeitschrift*, 13, 302 (1913).

³ Zum Beispiel F. Soddy, l. c., p. 25.

⁴ F. Paneth, l. c., p. 304 f.

⁵ Diese Sitzungsber. 123, 1819 (1914); *Zeitschr. f. physikal. Chemie* (1915).

Adsorbens	Lösungsmittel	Adsorbierte Menge (in Prozenten der ursprünglich vor- handenen)	
BaSO ₄	1/10 n. HCl	81 0/0 Thorium B, 32 0/0 Thorium C	
	1/10 n. KOH	20	64
	1/10 n. NH ₃	100	86
Cr ₂ O ₃	1/10 n. HCl	2·5	69
AgBr	1 n. HBr	81	34
BaSO ₄	1 n. HCl	88 0/0 Radium	
Cr ₂ O ₃	1 n. HCl	0	
AgCl	1 n. HCl	0	

Man erkennt leicht in den angeführten Zahlen die oben-erwähnte Gesetzmäßigkeit: das Sulfat des Thorium *B* (isotop mit Blei) ist weder in Säuren noch in Ammoniak, wohl aber in Kalilauge löslich, das des Thorium *C* (isotop mit Wismut) ist dagegen in Säuren leicht, in Ammoniak und Kalilauge aber nicht löslich; Wismut neigt viel mehr als Blei zu hydrolytischer Spaltung und Bildung schwer löslicher Oxy-salze; Bleibromid ist schwer, Wismutbromid leicht löslich; Radium endlich bildet ein in Säuren unlösliches Sulfat, da-gegen ein leicht lösliches Hydroxyd und Chlorid.

Das Bestehen dieser Regel bot eine Möglichkeit, gerade durch Zurückführung auf Adsorptionswirkung zu erklären, warum man aus dem Mitausfallen mit einem fremden Element Schlüsse auf die chemische Natur des Radioelements ziehen durfte; »wir können uns den Vorgang der Ausfällung von Radioelementen so denken, daß der gebildete Niederschlag nur auf jene Radioelemente als kräftiges Adsorbens wirkt, deren analoge Verbindung unter den gegebenen Verhältnissen schwer löslich wäre; der Effekt ist ganz der gleiche, als ob das zugesetzte Reagens das Radioelement direkt fällen würde«. Worauf aber diese, von der chemischen Natur so abhängige Adsorption beruht, ist unerklärt. Soviel ist sicher, daß eine Begründung durch Änderungen der Oberflächenspannung, die

sich bei vielen Adsorptionsvorgängen als aussichtsreich erwiesen hat,¹ hier keinen Erfolg verspricht; denn es ist unter anderem eine notwendige Folge dieser Theorie, daß die Reihenfolge der Adsorptionswirkung zweier Adsorbentien für zwei verschiedene Stoffe dieselbe sein muß; wir sahen aber oben, daß z. B. BaSO_4 mehr Thorium *B*, Cr_2O_3 mehr Thorium *C* adsorbiert. Wenn die erwähnte Regel, die sich auch bei Polonium und bei einer beträchtlichen Zahl verschiedener Adsorbentien und Lösungsmittel als gültig erwiesen hat, in ihrer Formulierung das Wesen der Sache trifft, müssen wir versuchen, diese Adsorptionen direkt auf die verschiedene Löslichkeit der Stoffe zurückzuführen.

Ein wichtiger Punkt sei zunächst erwähnt: die Versuche sprechen dafür, daß die chemische Natur des Adsorbens in erster Linie für die Stärke der Wirkung maßgebend ist, nicht die Ionen im Lösungsmittel. Die Vermutung, daß ein Salz um so leichter adsorbiert wird, je näher zum Sättigungszustand es sich befindet,² dürfte nicht zutreffen; sonst müßten Oxyde in Schwefelsäure viel mehr Thorium *B* und Actinium *X* (isotop mit Radium) adsorbieren als in Salzsäure, was durch Versuche widerlegt wurde, und Thorium *C* hätte keinen Grund, besonders stark von Oxyden festgehalten zu werden. Es bleibt demnach nur die Vermutung, daß das Adsorbens die spezifische Wirkung hervorruft. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß es möglich ist, eine Erklärung dafür zu geben, wenn man berücksichtigt, welche Rolle bei diesen Konzentrationen der kinetische Austausch der Atome an der Oberfläche des Adsorbens spielen muß.

3. Zur Deutung der Adsorbierung von Radioelementen an isotopen Adsorbentien brauchen wir keine speziellere Hypothese. Wir wissen, daß z. B. beim Schütteln von PbSO_4 in einer Lösung von Thorium *B* beständig Pb-Atome in Lösung gehen (teilweise an SO_4 gebunden, teilweise dissoziiert) und andere aus der Lösung sich an der festen Phase

¹ Siehe darüber besonders H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig (1909), p. 143 ff.

² K. Fajans und P. Beer, l. c., p. 3496.

niederschlagen. Bei der vollkommenen Vertretbarkeit der Isotopen in allen chemischen Beziehungen werden unter den zurückwandernden Pb-Atomen sich auch Th *B*-Atome befinden und bei genügend langem Schütteln muß das Verhältnis Th *B*:Pb in der Lösung und in der Schicht, die an dem Austausch teilnimmt — und die wir uns zunächst scharf begrenzt als die oberste Molekülschicht des Adsorbens vorstellen wollen — dasselbe sein. Wenn wir mit radioaktiven Messungsmethoden die Veränderung der Lösung untersuchen, werden wir finden, daß die Lösung an Thorium *B* verarmt ist, mit anderen Worten, daß Thorium *B* adsorbiert wurde, und wenn wir nichts von der Isotopie von Th *B* und Blei wüßten, wäre der Mechanismus dieser Adsorption für uns nicht klarer, als der irgend einer anderen. Die Adsorption wird um so stärker sein, je größer die Zahl der Pb-Atome in der Oberflächenschicht gegenüber den Pb-Atomen in der Lösung ist, also *ceteris paribus* je schwerer löslich das Adsorbens ist. Obwohl also PbSO_4 in Lösung geht und wir demnach, wenn wir die Bleiisotopen gemeinsam betrachten, keine Adsorption, sondern eine Bereicherung der Lösung an Bleiisotopen konstatieren müssen, wird Th *B* beträchtlich adsorbiert. In $1/10$ normaler Salpetersäure verschwanden 46% Th *B* aus der Lösung.¹ Die Adsorbierung ist noch stärker, wenn das Adsorbens noch weniger löslich ist; Bleichromat adsorbierte in $1/1000$ normaler Salpetersäure 70%.²

Es sollen, weil gerade der Fall der Adsorbierung von Isotopen theoretisch so durchsichtig ist, hierüber noch Versuche in verschiedener Richtung angestellt werden; es muß z. B. möglich sein, die Zahl der Atome der festen Phase, die

¹ Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie die in der zitierten Arbeit von Horovitz und Paneth gewählt.

² Bleisuperoxyd adsorbiert trotz seiner Unlöslichkeit nur etwa 26% Th *B*; zwischen den zweiwertigen Th *B*-Atomen und den vierwertigen Bleiatomen findet kein unmittelbarer Austausch statt und die Aufladung der Th *B*-Ionen erfolgt, wenn sie überhaupt stattfindet, mit zu geringer Geschwindigkeit. Gerade zur Feststellung dieser Tatsachen sind solche Versuche von Wert.

an dem Austausch teilnehmen, mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen; also auch, unter der Voraussetzung, daß sie alle an der Oberfläche liegen, die Ausdehnung dieser Oberfläche, was für andere Adsorptionsversuche, bei denen diese Berechnung nicht ausführbar ist, Wert hätte. Ob der Austausch sich nur auf die Oberfläche erstreckt, wird vielleicht durch Versuche über die Geschwindigkeit der Adsorption zu entscheiden sein. Über die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration läßt sich voraussagen, daß bei den kurzlebigen Radioelementen, deren Menge gegenüber der Menge des in Lösung gegangenen Adsorbens verschwindet, Proportionalität zu finden sein muß. Z. B. lautet bei der Adsorbierung von Th *B* oder einem anderen Bleiisotopen an einem Bleisalz die Formel für den Gleichgewichtszustand (immer unter der Voraussetzung, daß die Mischungsschicht scharf begrenzt ist und unter Vernachlässigung der geringen Löslichkeitsverminderung des Adsorbens durch Zusatz des Isotopen)

$$\frac{\text{Isotop}_{\text{ads}}}{\text{Isotop}_{\text{gel}}} = \frac{\text{Pb}_{\text{Grenzfläche}}}{\text{Pb}_{\text{gel}} + \text{Isotop}_{\text{gel}} + \text{Isotop}_{\text{ads}}}$$

Unter $\text{Pb}_{\text{Grenzfläche}}$ ist die Zahl der Pb-Atome der festen Phase, die an dem Austausch teilnehmen, unter Pb_{gel} die Zahl der in gesättigter Lösung des Adsorbens vorhandenen Pb-Atome verstanden. Man sieht, daß das Verhältnis des adsorbierten Teiles des Radioelements zu dem in Lösung verbleibenden konstant ist, wenn seine Menge gegenüber der Löslichkeit des Adsorbens zu vernachlässigen ist; die adsorbierte Menge ist also proportional der Konzentration; bei größeren Mengen der Isotopen (mit Th *B* nicht ausführbar, wohl aber prinzipiell mit Radium G)¹ steigt die adsorbierte Menge langsamer als die Konzentration, folgt also qualitativ dem Verlaufe der bekannten Adsorptionsisotherme, und wird endlich in dem extremen Fall, daß die

¹ Reines Radium G (Atomgewicht 206·0) wurde kürzlich von O. Hönigsmid und St. Horowitz in krystallisierten Uranerzen aufgefunden (Sitzungsberichte d. Kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien, 15. Oktober 1914). Zur praktischen Ausführung des Versuches wird es jedoch am besten sein, statt eines Isotopen mit Th *B* indiziertes Blei zu verwenden.

Löslichkeit des Adsorbens klein ist gegenüber dem zugesetzten Isotopen, unabhängig von der Konzentration; die ganze Grenzschicht besteht dann praktisch nur aus dem Isotopen.¹

4. Wenn wir auf die Adsorbierung nicht isotoper Elemente übergehen, müssen wir uns bestimmte Vorstellungen über die Kräfte machen, welche die kleinsten Teilchen des Krystalls zusammenhalten. Daß sie mit den chemischen Kräften nahe verwandt seien, ist schon öfters von verschiedenen Seiten ausgesprochen worden;² in jüngster Zeit ist es namentlich durch die Untersuchung der Röntgenspektren möglich gewesen, sich eine zuverlässige Vorstellung von der Anordnung der Atome im Gitter der Krystalle zu verschaffen und die erhaltenen Resultate sind eine starke Stütze für die Auffassung, daß diese Anordnung durch die Natur der chemischen Valenzen bedingt ist. Es sei nur an das schlagendste Beispiel, das Krystallgitter des Diamants, erinnert.³

In unserem Fall interessieren uns mehr die Kräfte, die den Zusammenhalt krystallisierter chemischer Verbindungen, nicht der einfachen Elemente bewirken. Bekanntlich ließ sich bei NaCl zeigen,⁴ daß die Na- und Cl-Atome im Krystall getrennt liegen, daß sie also auch im festen Zustande wie in Lösung »dissoziiert« sind in dem Sinne, daß nicht zu einem bestimmten Na ein bestimmtes Cl gehört. Was das Lösungsgleichgewicht betrifft, erscheint es darum nicht recht begründet anzunehmen — wie es bei Elektrolyten jetzt allgemein geschieht⁵ —, daß die feste Phase nur im Gleich-

¹ Auf den Vergleich der hier geltenden Adsorptionsisotherme mit den Adsorptionstheorien, welche ebenfalls zur Annahme eines Maximums der Adsorption führen, soll an anderer Stelle eingegangen werden.

² Siehe zum Beispiel die Zitate aus älteren Autoren bei O. Lehmann, Molekularphysik (Leipzig 1889), und besonders W. Nernst, Kinetische Theorie fester Körper. (In den »Mathem. Vorlesungen an der Universität Göttingen« VI, Leipzig [1914], p. 64 ff.)

³ W. H. Bragg and W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc., 89, 277 (1913).

⁴ W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc., 89, 248 (1913) und 89, 468 (1914).

⁵ In den ersten Arbeiten über dieses Gebiet wurde die Frage entweder nicht näher diskutiert [W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 372 (1889)], oder ausgesprochen, daß es unbekannt ist, »was in der Lösung das Gleichgewicht mit dem ungelösten Körper hält« (A. Noyes, ebenda, 6, 242 [1890]).

gewichte steht mit den undissoziierten Molekülen in der Lösung, die ihrerseits mit den dissoziierten nach der Beziehung des Massenwirkungsgesetzes im Gleichgewichte sind. Man müßte sich den Lösungsvorgang so vorstellen, daß sich erst die Na- und Cl-Atome zu undissoziierten Molekülen vereinigen, und der dem Dissoziationsgrad entsprechende Bruchteil hierauf unter dem Einflusse des Lösungsmittels wieder dissoziiert. Man kann aber natürlich, statt zu sagen, Sättigung ist erreicht, wenn die Konzentration des undissoziierten Anteils den Wert c_0 erreicht hat, ebensogut das Produkt $c_1 \cdot c_2$ als maßgebende Größe einführen, wobei c_1 und c_2 die Konzentration der Na- und Cl-Ionen bedeutet und $c_1 \cdot c_2 = k \cdot c_0$; wenn nachgewiesen ist, daß die Moleküle schon im festen Zustande dissoziiert sind, dürfte die letztere Annahme die einfachere Vorstellung vom Mechanismus des Vorganges ermöglichen. Wir wollen sie bei unseren folgenden Überlegungen zugrunde legen, doch sei betont, daß nichts Wesentliches an den Resultaten geändert wird, wenn kein direkter Austausch von Ionen zwischen Lösung und fester Phase angenommen wird, da ja ein beständiger Austausch zwischen den Atomen dissoziierter und undissoziierter Moleküle stattfindet und daher auch unter der alten Annahme nach entsprechend langer Zeit vollständige Vermischung eintreten muß.

Wesentlich für unsere weiteren Überlegungen und, wie es scheint, notwendig zur Erklärung der gefundenen Regel ist nur, daß wir — neben der selbstverständlichen Annahme des kinetischen Austausches zwischen Lösung und Oberfläche der festen Phase — dem elektropositiven und elektronegativen Bestandteil der Salze auch im festen Zustande gesonderte Valenzen zuschreiben und die Schwerlöslichkeit eines Niederschlages auf das feste Zusammenhalten dieser Valenzen zurückführen.¹ Das heißt also, daß wir z. B. im Falle des BaSO_4 annehmen, daß

¹ Dieselbe Annahme dürfte übrigens notwendig sein, wenn man für die Erscheinung, daß das schwerer lösliche von zwei isomorphen Salzen sich bei noch so geringer Konzentration in den Krystallen anreichert, wie zum Beispiel RaCl_2 im BaCl_2 , eine molekulartheoretische Vorstellung entwickeln will.

die Valenzen der SO_4 -Gruppe eines Moleküls nicht ganz durch die Valenzen eines benachbarten Ba abgesättigt sind, sondern die Fähigkeit haben, noch andere Ba-Atome — die selbst wieder mit SO_4 -Gruppen verbunden sein können — festzuhalten; und daß eben in dieser »Streuung« der Valenzen, ihrer Aufteilung auf verschiedene Ba-Atome, der Grund des Zusammenhaltens des festen BaSO_4 beruht. Ob die Ba-Atome und die SO_4 -Gruppen im Krystallgitter gesonderte Plätze einnehmen oder ob die undissoziierten Moleküle (in ähnlicher Weise wie die Werner'schen Nebenvalenzen) die konträren Bestandteile der benachbarten Moleküle zu binden vermögen,¹ ist für unsere Frage belanglos; in Anbetracht der schon erwähnten Ergebnisse der Röntgenspektrographie des NaCl und verwandter Salze aber und besonders mit Rücksicht auf die Sicherheit, mit der A. Johnsen² bei der Diskussion des Massengitters des Kalkspats zum Resultat kam, daß je ein C- und drei O-Atome räumlich und physikalisch enger zusammengehören als die übrigen Atome, wird man wohl geneigt sein, auch bei allen ähnlich zusammengesetzten Elektrolyten die erste Möglichkeit anzunehmen. Wenn die erwähnten Valenzen sich fest aneinander ketten, wenn sie eine größere Neigung zu gegenseitiger Absättigung haben als zum Eingehen einer Verbindung mit den Wassermolekülen, dann haben wir ein schwer lösliches Salz vor uns; oder umgekehrt, aus der Tatsache, daß BaSO_4 schwer löslich ist, schließen wir, daß Ba-Atome Neigung besitzen, sich an SO_4 -Gruppen anzulagern.

Wenn wir nun — um auf die obenerwähnten Adsorptionsversuche zurückzukommen — ebenso auch den Grund der Schwerlöslichkeit des PbSO_4 in dem Zusammenhalten der Pb-Atome und SO_4 -Gruppen sehen, ist es ganz verständlich, warum Thorium B von BaSO_4 so stark adsorbiert wird. Beim Schütteln tritt ein reger Austausch der Ba-Atome ein;

¹ A. Werner (Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan Chemie, Braunschweig [1913], p. 65) hebt ausdrücklich die Tatsache hervor, daß »die Absättigung von Nebenvalenzen im besonderen durch solche Elemente erfolgt, deren Hauptvalenzbindungen mit dem betreffenden Element bevorzugt oder durch Beständigkeit ausgezeichnet sind«.

² A. Johnsen, Physikal. Ztschr., 15, 712 (1914).

solche, die aus der Lösung auf die Oberfläche des Adsorbens auftreffen, werden von den SO_4 -Gruppen festgehalten, während andere gleichzeitig in Lösung gehen. Wenn nun ein Th B- oder Pb-Atom auftritt, wird es in derselben Weise fixiert, denn entsprechend der Schwerlöslichkeit des PbSO_4 werden Pb-Atome geradeso wie Ba-Atome von den Valenzen der SO_4 -Gruppen festgehalten; auftreffende Thorium C-Atome dagegen werden leicht wieder in die Lösung zurückwandern, entsprechend der Löslichkeit des Wismutsulfates in $\frac{1}{10}$ normaler Salpetersäure. Maßgebend für den Grad der Adsorption ist also tatsächlich die Löslichkeit der analogen Verbindung. Sollte diese geringer sein als die des Adsorbens, so ist zu erwarten, daß das betreffende Radioelement noch stärker adsorbiert wird, als ein mit dem Adsorbens isotopes Element, im umgekehrten Falle schwächer. Eine nähere Diskussion dieser Verhältnisse soll ebenso wie die der Adsorbierung von Isotopen an anderer Stelle gegeben werden.

5. Dieselben Kräfte, die wir hier als maßgebend für die Adsorbierung erkannt haben,¹ werden natürlich auch bei der

¹ Es ist anzunehmen, daß die Valenzen zum Teil frei über die Krystallfläche hinausragen und F. Haber warf gelegentlich einer Diskussion (Ztschr. für Elektrochemie, 20, 521 [1914]) die Frage auf, ob wir »als die Grunderscheinung der Adsorption bei den festen krystallisierten Stoffen nicht die Absättigung der Affinitäten betrachten sollen, welche von den in der Oberfläche gelegenen Atomen in den Nachbarraum hinausgehen«. Für unser Problem dürfte diese Hypothese keinen Vorteil bieten; denn wenn das Löslichkeitsprodukt des zu adsorbierenden Stoffes noch nicht erreicht ist, könnte sich jedenfalls keine zusammenhängende Schicht auf der Oberfläche des Krystalls ablagern, und wenn wir bedenken, daß qualitativ die Adsorption an Isotopen und nicht Isotopen Adsorbentien ganz gleich verläuft und bei ersteren nur der kinetische Austausch, nicht aber das Ansetzen neuer Atome die Adsorption erklären kann, werden wir wohl am besten auch für die Entstehung nicht zusammenhängender Oberflächenschichten bloß den kinetischen Austausch zur Erklärung heranziehen. Ihn zu vernachlässigen ist jedenfalls nicht gestattet und sowie wir ihn berücksichtigen, können wir die Krystallfläche ja nicht mehr als starre Ebene mit herausragenden Valenzen ansehen. Anders liegt der Fall bei Kolloiden, die in mancher Beziehung den übersättigten Lösungen vergleichbar sind, und hier wird die Beachtung der herausragenden Valenzen vielleicht notwendig sein.

Bildung eines Niederschlages ins Spiel kommen; Thorium *B* fällt ebenso aus, wenn Barium, wie wenn das isotope Blei als Sulfat gefällt wird. In diesem speziellen Falle handelt es sich um isomorphe Verbindungen, und daß solche einander vertreten, ist ja lange bekannt; als neues Faktum, das aus den Versuchen mit Radioelementen¹ folgt, kommt aber hinzu, daß bei diesen Verdünnungen Isomorphie nicht notwendig, sondern Schwerlöslichkeit der analogen Verbindung die Bedingung ist, um ein Element auch unterhalb seines Löslichkeitsproduktes zum Mitausfallen mit einem anderen Elemente zu veranlassen.² Dies erscheint — unter der Annahme der erwähnten Kräfte — vollkommen verständlich, da der Begriff der Isomorphie durchaus kein scharfer ist; nicht absolute Gleichheit der Krystallform gilt für die Bildung von Mischkrystallen als erforderlich, nur große Ähnlichkeit (nach anderen noch mehr ein gleich großes Volumen der Krystallelemente); es darf keine starke Störung der Krystallstruktur bewirkt werden. So geringe Mengen, wie sie bei den Radioelementen vorliegen, können aber offenbar von jedem Krystall aufgenommen werden; die Vertretbarkeit ist hier nicht mehr an Isomorphie gebunden,³ wenn sie auch wahrscheinlich noch dadurch begünstigt wird.

Es gibt Vertretbarkeit verschiedener Grade: Die vollkommene Vertretbarkeit der Atome einer Art, die für alle physikalischen und chemischen Vorgänge besteht; die Vertretbarkeit isotoper Atome, die bei allen »Elektronenreaktionen«, also in der ganzen Chemie und Elektrochemie und manchen Gebieten der Physik Geltung hat; und gelegentliche Vertretbarkeit bei einzelnen chemischen oder physikalischen Vorgängen, die z. B. im Fall der Krystallbildung dann auftritt,

¹ Siehe K. Fajans und P. Beer, l. c.

² Dazu kommt noch, daß wir es bei Fällungen ja nicht mit wohl ausgebildeten Krystallen zu tun haben und sich hier die Fähigkeit, die analoge schwerlösliche Verbindung eines nicht isomorphen Elementes mitzureißen, wahrscheinlich bis in die Konzentrationen der gewöhnlichen analytischen Chemie erstreckt.

³ Vgl. W. Nernst, Theor. Chem., 6. Aufl. (Stuttgart 1909), S. 182.

wenn die reinen Verbindungen in Mengenverhältnis, Löslichkeit und Krystallform gewisse Bedingungen erfüllen.

In je engeren Gebieten die Vertretbarkeit Geltung beansprucht, desto weniger ist sie auf eine bestimmte Gruppe chemischer Atome beschränkt. Nun ist durch das Löslichkeitsprodukt in seiner einfachen Formulierung die Grenze für die Fällbarkeit eines Elementes nur dann eindeutig festgelegt, wenn bloß Atome einer Art vorhanden sind; sowie eine Vertretbarkeit der Atome dieses Elements mit denen eines anderen, isotopen oder nicht isotopen, vorliegt, ist die Behauptung, daß vor Erreichung der Konzentration des Löslichkeitsproduktes das betreffende Element nicht gefällt werden könne, nicht mehr richtig. Bei Isotopen ist als Ionenkonzentration im Löslichkeitsprodukt einfach die Summe der isotopen Ionen einzusetzen;¹ die anderen Fälle von Vertretbarkeit sind komplizierter und bisher ist wohl nur der Fall isomorpher Moleküle näher betrachtet worden. Das Verhalten der Radioelemente bei Adsorptionen und Fällungen läßt aber erkennen, daß bei extrem geringer Konzentration des mitzureißenden Stoffes die oben zuletzt erwähnte Art von Vertretbarkeit viel häufiger gilt, als wenn beide Stoffe in Konzentrationen derselben Größenordnung vorliegen und daß für so geringe Mengen von Kationen keine Ähnlichkeit mit dem elektropositiven Bestandteil eines Niederschlages, sondern nur Affinität zum elektronegativen erforderlich ist, um sie weit unterhalb der Konzentration des Löslichkeitsproduktes an die feste Phase zu binden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß man von Adsorptionsversuchen ausgehend zu einem Verständnis der Fällungsreaktionen der Radioelemente gelangen kann.

Bei Adsorptionen ist die Gesetzmäßigkeit gefunden worden, daß Salze jene Radioelemente gut adsorbieren, deren analoge Verbindung — die Verbindung mit dem elektronegativen Be-

¹ G. v. Hevesy u. F. Paneth. diese Sitzungsber., 123, 1909 (1914); Phys. Zeitschr., 15, 797 (1914).

standteil des Adsorbens — in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist; dies spricht für die Anschauung, daß dem Anion und Kation auch im festen Zustand gesonderte Valenzen zukommen und die Schwerlöslichkeit eines Niederschlages auf das feste Zusammenhalten dieser Valenzen zurückzuführen ist.

Unter Berücksichtigung des kinetischen Austausches von Atomen, der an der Oberfläche des Adsorbens stattfinden muß, genügt diese Annahme zur Erklärung der Adsorptionsregel; und auf dieselbe Ursache läßt sich auch die bekannte auffallende Erscheinung zurückführen, daß Radioelemente weit unterhalb der Konzentrationen ihrer Löslichkeitsprodukte gefällt werden können.